MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABEL-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • S. AUGUSTI-SALERNO • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • M. BERGMANN-NEW YORK • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOOK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCKWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • Z. DISCHE-WIEN • E. DITTLER-WIEN • E. EEGRIWE-RIGA • R. EHRENBERG-GÖTTINGEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. v. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • N. H. FURMAN-PRINCETON • M. FURTER-ZÜRICH • O. FÜRTH-WIEN • A. GLAZUNOV-PRIBRAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • R. GRENGG-WIEN • PH. GROSS-ISTANBUL • L. HACKSPILL-PARIS • F. L. HAHN-QUITO • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLETT-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • F. HECHT-WIEN . K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • A. S. KOMAROWSKY-ODESSA • P. KRUMHOLZ-WIEN • S. KUHNEL-HAGEN-KOPENHAGEN • H. LEITMEIER-WIEN • K. LINDERSTRØM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. v. MIKÓ-DEBRECEN • A. v. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • F. PANETH-LONDON • W. PAULI-WIEN • F. RAPPAPORT-WIEN • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-HEIDELBERG • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • G. F. SMITH-URBANA • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • G. SPACU-CLUJ • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • L. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. v. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · B. L. CLARKE-NEW YORK · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-ANN ARBOR · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT UND DES MICROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

BAND III, ERSTES HEFT

MIT 23 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 15. FEBRUAR 1938)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1938

Mikrochim. Acta

Die

Mikrochimica Acta

erscheinen zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 36.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskriptsendungen werden erbeten an die

Schriftleitung der „Mikrochimica Acta"
Wien IX, Währingerstraße 25.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten einen Unkostenersatz von S 40.— für den 16seitigen Druckbogen, jedoch im Höchstfalle S 60.— für eine Arbeit. Sie erhalten ferner von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich; weitere Sonderdrucke können in beliebiger Anzahl gegen angemessene Entschädigung geliefert werden.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf der IV. Umschlagseite gedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

III. Band — Inhaltsverzeichnis — 1. Heft

Seite

Szebellédy, L., und **W. Madis.** Goldbromid als Redoxindikator bei der bromometrischen Bestimmung des Antimonit-Ions 1

Rimington, C., and **P. Symons.** Determination of the Melting Point of Porphyrins and other Darkly Coloured Substances with the Use of Polarized Light 4

Hahn, F. L. Einfache Wägebüretten und ihr zweckmäßiger Gebrauch. — Umkehrtitrationen 7

Wenger, P., R. Duckert et **Cl. P. Blancpain.** La méthyl-9-trihydroxy-2, 3,7-fluorone-6, réactif microqualitatif de l'antimoine 13

Szebellédy, L., und **M. Ajtai.** Eisennachweis durch Katalyse 21

Anger, V., und **S. Wang.** Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von Phosgen 24

Spacu, G., und **A. Pop.** Über eine neue mikrochemische Schnellbestimmungsmethode für Antimon 27

Duval, Cl., et **P. Fauconnier.** Recherche microchimique de l'or sans réactif 30

Kutzelnigg, A. Der Nachweis organischer Farbstoffe durch Mikrosublimation. I 33

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe III. Umschlagseite

MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABRAHAMCZIK-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • S. AUGUSTI-SALERNO • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOOK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCKWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • E. DITTLER-WIEN • J. V. DUBSKY-BRÜNN • R. DWORZAK-WIEN • E. EEGRIWE-RIGA • R. EHRENBERG-GÖTTINGEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. v. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • N. H. FURMAN-PRINCETON • M. FURTER-ZÜRICH • A. GLAZUNOV-PRIBRAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • R. GRENGG-WIEN • L. HACKSPILL-PARIS • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLETT-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • E. KROUPA-WIEN • S. KÜHNEL-HAGEN-KOPENHAGEN • H. LEITMEIER-WIEN • K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON • O. MAHR-MARBURG a/LAHN • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. v. MIKÓ-DEBRECEN • A. v. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-HEIDELBERG • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • G. F. SMITH-URBANA • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • G. SPACU-CLUJ • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. v. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • R. UZEL-PRAG • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · H. EPPINGER-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · F. HECHT-WIEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-ANN ARBOR · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MICROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

III. BAND

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1938

Manzsche Buchdruckerei, Wien IX.
Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis

Erstes Heft

Abgeschlossen am 25. Februar 1938

Seite

Szebellédy, L., und **W. Madis.** Goldbromid als Redoxindikator bei der bromometrischen Bestimmung des Antimonit-Ions 1

Rimington, C., and **P. Symons.** Determination of the Melting Point of Porphyrins and other Darkly Coloured Substances with the Use of Polarized Light 4

Hahn, F. L. Einfache Wägebüretten und ihr zweckmäßiger Gebrauch. — Umkehrtitrationen 7

Wenger, P., R. Duckert et **Cl. P. Blancpain.** La méthyl-9-trihydroxy-2, 3,7-fluorone-6, réactif microqualitatif de l'antimoine 13

Szebellédy, L., und **M. Ajtai.** Eisennachweis durch Katalyse 21

Anger, V., und **S. Wang.** Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von Phosgen 24

Spacu, G., und **A. Pop.** Über eine neue mikrochemische Schnellbestimmungsmethode für Antimon 27

Duval, Cl., et **P. Fauconnier.** Recherche microchimique de l'or sans réactif 30

Kutzelnigg, A. Der Nachweis organischer Farbstoffe durch Mikrosublimation. I 33

Kutzelnigg, A., und **E. Franke.** Der Nachweis organischer Farbstoffe durch Mikrosublimation. II 37

Kolthoff, I. M., and **F. S. Griffith.** The Volumetric Determination of Bismuth as Bismuth-Hydrogen Iodide-Oxin 46

Fromageot, Cl., et **P. Heitz.** Méthode de dosage spécifique de l'alanine et de la somme sérine + acide aspartique 52

Przibram, K. Über den Nachweis seltener Erden mittels der Fluoreszenz ihrer zweiwertigen Ionen 68

Leipert, Th. Das Jod (Sammelreferat) 73

Haas, P. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 92

Zweites Heft

Abgeschlossen am 30. April 1938

Seite

Pročke, O., und **R. Uzel.** Ein neuer empfindlicher Lithiumnachweis ... 105

Tauber, H. A Colorimetric Method for the Estimation of Vitamin B_1 .. 108

Steinitz, K. Die Verwendung von Persulfat bei der Stickstoffbestimmung ohne Destillation ... 110

Lang, R. Ein Versuch zur Demonstration des Einflusses der Acidität auf Zwischenstoffreaktionen, die bei der Chromsäurereduktion eintreten ... 113

Lang, R. Mikrochemische Nachweise mittels Redoxwirkung durch Chromsäure plus einem Reduzens ... 116

Schwarz, F. Kalknachweis im Magnesit ... 126

Hecht, F. Ein Universalapparat für mikroanalytische Zwecke ... 129

Frehden, O., und **K. Fürst.** Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (IV) ... 133

Costeanu, N. D. Beiträge zum mikrochemischen Nachweis und zur mikrochemischen Bestimmung des Quecksilbers ... 136

Beck, G. Mikrochemischer Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden ... 141

Komarowsky, A. S., und **M. J. Schapiro.** Über einen empfindlichen katalytischen Nachweis von Niob und Tantal ... 144

Leipert, Th. Das Brom (Sammelreferat) ... 147

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 164

Buchbesprechungen ... 181

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften ... 183

Drittes Heft

Abgeschlossen am 1. Juni 1938

Abrahamczik, E., und **F. Blümel.** Halogen-Mikrobestimmung in organischen Substanzen mit Hilfe von Filterbechern ... 185

Rosenthaler, L. Zur analytischen Verwendung des Kakothelins ... 190

Herrmann, H. Über die Reaktion der Metaphosphorsäure mit basischen Triphenylmethanfarbstoffen ... 193

Frehden, O., und **K. Fürst.** Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (V) ... 197

Waelsch, H., und **A. Dimter.** Über die Veraschung von organischem Material mit Brom-Salpetersäure ... 201

Sandell, E. B., Dorothy M. Wishnick and **Ethel L. Wishnick.** Detection of Zinc with β-Naphthoquinoline and Thiocyanate ... 204

Linderström-Lang, K., and **H. Lanz Jr.** XXIX. Dilatometric Micro-Estimation of Peptidase Activity ... 210

Seite

Schenck, G., und **H. Graf.** Über die Standardisierung von Präparaten aus dem frischen Milchsaft von Lactuca virosa ... 231

Costeanu, N. D. Beiträge zum mikrochemischen Nachweis und zur mikrochemischen Bestimmung des Bleis ... 236

Augusti, S. Microchemical Recognition of Pigments from Paintings ... 239

Langer, A. Über eine Zentrifugenvorrichtung für Mikrogravimetrie ... 247

Föyn, Ernst, Ellen Gleditsch und **Sonja Hanneborg.** Untersuchungen über Radium- und Bariumfällungen unter Anwendung von Thorium X als Indikator ... 253

Dubský, J. V., und **V. Šindelář.** Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure ... 258

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 263

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften ... 279

Viertes Heft

Abgeschlossen am 28. Juli 1938

Ishidate, M. Mikrochemischer Nachweis von o-Dioxo- und Oxomethylenverbindungen ... 283

Shioiri, M., und **S. Mitui.** Die Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens in Gesteinen und Silikatmineralen ... 291

Mahr, C. Ein selektiver mikrochemischer Cadmiumnachweis ... 300

Erdös, J., und **B. László.** Eine Apparatur zur Mikro-Wasserdampfdestillation ... 304

Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran ... 306

Hecht, F., und **F. Korkisch.** Mikrogravimetrische Kobaltbestimmung mit α-Nitroso-β-naphthol ... 313

Kindinger, M., und **K. Koller.** Über das Verhalten extrem dünner Metallschichten bei verschiedenen Bedingungen (Sammelreferat) ... 317

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 326

Buchbesprechungen ... 348

Aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-chemischen Institut der kgl. ung. Pázmány-Péter-Universität, Budapest. Vorstand: Prof. Dr. *T. Széki*.

Goldbromid als Redoxindikator bei der bromometrischen Bestimmung des Antimonit-Ions.

Von

L. Szebellédy und W. Madis.

(Eingegangen am 1. Oktober 1937.)

Die Halogenide des ein- und dreiwertigen Goldes bilden sehr leicht stabile Komplexsalze mit den Alkalihalogeniden. So sind z. B. das Natrium-Gold(I)-Bromid $Na[AuBr_2]$, das in wäßriger Lösung farblos ist, und das Natrium-Gold(III)-Bromid $Na[AuBr_4]$, das in wäßriger Lösung intensiv gelb ist, bekannt. Die gelbe Verbindung wird schon von relativ schwach reduzierend wirkenden Substanzen zur farblosen Verbindung reduziert, während umgekehrt schon Spuren von freiem Brom das farblose Natrium-Gold(I)-Bromid augenblicklich zum stark gefärbten Natrium-Gold(III)-Bromid oxydieren. Dieses Verhalten ließ erwarten, daß die beiden Goldverbindungen als Redoxindikatoren verwendbar seien. Wir prüften zunächst ihre Brauchbarkeit bei der maßanalytischen Bestimmung von Sb(III)-Salzen mit Kaliumbromat.

Unter den Verhältnissen dieser Titration, bei der ein Tropfen überschüssigen Bromats durch Umsetzung mit Bromid freies Brom bildet, ist die Farbe des komplexen Gold(III)-Ions intensiver als die des freien Broms. Die durch Zusatz eines Tropfens (0,05 ccm) $^1/_{10}$ n-Bromatlösung zu einer Natrium-Gold(I)-Bromid enthaltenden Sb(III)-Salzlösung im Äquivalenzpunkt bewirkte Färbung entspricht einer Brommenge, die 0,7 ccm $^1/_{10}$ n-Bromatlösung äquivalent ist. Mit Rücksicht auf diese Befunde beabsichtigen wir, komplexe Goldsalze bei verschiedenen oxydimetrischen Bestimmungen, vornehmlich solchen mit Kaliumbromat, als Redoxindikatoren zu verwenden.

Wir haben festgestellt, daß sich das Gold(III)-Bromid als Redoxindikator vollkommen reversibel verhält. Durch makroanalytische Versuche wurde die optimale Indikatorkonzentration, Acidität der Lösung und Arbeitstemperatur ermittelt. Ferner wurde festgestellt, daß die Umsetzung des dreiwertigen Antimons mit Bromid-Bromat auch bei An-

wesenheit der beiden komplexen Goldsalze durch den Luftsauerstoff nicht gestört wird. Da das Tetrabromaurat selbst ein Oxydationsmittel ist, verursacht es unvermeidlich einen Indikatorfehler (zu niedrige Sb-Werte), der unter den anzuwendenden Bedingungen einigen Hundertsteln Kubikzentimeter Bromatlösung entspricht. Dieser Fehler kann durch Korrekturen eliminiert werden; es ist aber zweckmäßiger, sich einer Vergleichslösung zu bedienen und immer auf gleiche Farbintensität zu titrieren. Auf diese Weise kann bei sorgfältiger Titration eine Genauigkeit von $\pm 0{,}01$ ccm $^1/_{10}$ n-Bromatlösung erreicht werden. Die makroanalytische Titration von Antimon(III) mit Bromid-Bromat ergab eine innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit liegende Übereinstimmung der Werte von mehreren Parallelbestimmungen und der gefundenen und berechneten Werte für Antimon. Die so erhaltenen Werte wurden auch durch potentiometrische Titration überprüft, wobei sich vollkommene Übereinstimmung ergab.

Daraufhin wurden mikroanalytische Bestimmungen durchgeführt und folgende Arbeitsweise als die günstigste ermittelt: Wenige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Sb(III)-Lösung (Antimonyltartrat) werden in einen farblosen, 25 ccm fassenden Erlenmeyerkolben eingemessen, mit 1 ccm 10%ig. Kaliumbromidlösung und 1 ccm rauchender Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 5 ccm aufgefüllt. Dann wird mittels einer feinen Pipette 0,1 ccm 0,1%ig. $AuCl_3$ als Indikator zugesetzt. Die Lösung wird auf 50 bis 60° erwärmt und aus einer Mikrobürette (3 ccm mit 0,01 ccm-Teilung) mit $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung titriert. Bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt wird nach Zusatz jedes Tropfens 5 bis 10 Sekunden gewartet und auf dauernde Gelbfärbung von gleicher Intensität wie die Vergleichslösung titriert. Diese letztere wurde in einem gleichen Kolben aus 3 ccm Wasser, 1 ccm 10%ig. Natriumbromidlösung und 1 ccm rauchender Salzsäure mit 0,1 ccm 0,1%ig. Indikatorlösung hergestellt. Diese Arbeitsbedingungen sind möglichst genau einzuhalten. In der nachstehenden Tabelle sind einige Titrationen wiedergegeben. Die unter „berechnet" angeführten Werte wurden aus der potentiometrischen

Tabelle I.

Angew. Kaliumantimonyltartratlösung ($\sim {}^1/_{10}$ n) ccm	1,000	2,000	3,000
Verbr. $KBrO_3$ ($^1/_{10}$ n) ccm	1,029 1,028 1,029 1,030 1,031 1,029	2,057 2,054 2,055 2,054 2,056 2,056	3,081 3,080 3,083 3,082 3,083 3,080
Mittelwert	1,029	2,055	3,082
Berechnet $KBrO_3$.	1,021	2,042	3,063
Differenz ccm	+0,008	+0,013	+0,019

Titration ermittelt. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte untereinander und die Übereinstimmung des Mittelwertes mit dem berechneten Wert ist als befriedigend zu bezeichnen.

1 g Gold(III)-chlorid kostet RM 2,40, daher stellt sich eine Titration auf höchstens Pf. 0,024; überdies können die goldhaltigen Lösungen gesammelt und auf Gold aufgearbeitet werden.

Zusammenfassung.

Auf Grund makro- und mikroanalytischer Untersuchungen wird auch für letztere die Verwendung von Natrium-Gold(I)- bzw. Natrium-Gold(III)-Bromid als reversibler Redoxindikator für die Bestimmung von Antimon(III)-Salzen mit Kaliumbromat empfohlen. Analysenresultate werden mitgeteilt.

Summary.

As a result of macro- and microanalytical investigations, it is also recommended to use sodium gold(I)-bromoaurate or sodium gold(III)-bromoaurate as reversible redox indicators for the microdetermination of antimony(III) salts by means of potassium bromate. Analytical results are given.

Résumé.

Prenant ses expériences macro- et microanalytiques comme base, les auteurs recommandent d'employer de-même pour les dosages microanalytiques l'aurate de brome d'or(I) sodé et d'or(III) sodé comme indicateur de potentiel reversible pour le dosage des sels d'antimoine(III) avec le bromate de potasse. Les résultats de ces analyses sont indiqués.

From the Onderstepoort Veterinary Research Laboratory, Pretoria, and the South African Institute for Medical Research, Johannesburg, South Africa.

Determination of the Melting Point of Porphyrins and other Darkly Coloured Substances with the Use of Polarized Light.

By

C. Rimington and **P. Symons.**

(Eingegangen am 3. Oktober 1937.)

The advantages of using a micromelting point apparatus for the determination of the melting points of materials have been emphasized repeatedly within the last two years, and as *L. Kofler* and *A. Kofler*[1] point out in their monograph upon the application of microscopical methods in microchemistry, the technique is of value not only to the microchemist, but also to those who have comparatively large amounts of material available for investigation. Convenience, rapidity and ease of manipulation have served to commend micromelting point determinations for general use, just as the microchemical methods of elementary analysis are now preferred by most workers.

During the course of some studies upon the naturally occurring porphyrins, it became necessary to determine the melting points of very minute quantities of material and for this purpose an electrically heated stage with an attached thermometer was employed (*Kofler* apparatus). Certain difficulties were however encountered. It was found that when liquefaction of the dark red microcrystalline porphyrin material occurred, little change could be detected in the microscopical appearance. This difficulty was more acute with uroporphyrin ester preparations than with those of the coproporphyrin esters, since the crystals of the former are extremely fine, hair-like structures and usually occur clumped together in dense masses.

In order to ascertain with certainty the exact moment of melting, the method was modified by employing plane or convergent polarized light as the source of illumination and an analyzing nicol prism eyepiece for observation. On account of the birefringence of the crystals, the

[1] *L. Kofler* and *A. Kofler*: „Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie." Wien und Leipzig 1936.

masses of porphyrins appeared bright orange to red on a grey-black background, when the surrounding field was extinguished. The moment the melting point is reached and the substance liquefies, the birefringence is lost and therefore the colour disappears, but it reappears sharply when resolidification takes place on cooling. This enables a redetermination to be carried out on the same material and is of advantage in cases such as that of coproporphyrin III where identification is confirmed by observation of the double melting point (146°–172°).

For our purpose we assembled the apparatus as follows. A polarizing nicol prism, as used with the polarizing microscope, was mounted in the substage of the microscope, either replacing the condenser, or else being used with a system of lenses above the polarizing prism to give convergent polarized light. The rotating analysing eyepiece was mounted above the ocular of the microscope in the usual manner. Owing to the relatively great absorption of the nicol prisms, it was found advisable to use a carbon arc lamp (Zeiss) as light source. We would suggest however that equally good results might be obtained by employing two circular discs of "polaroid", cut to fit the condenser ring and ocular of the microscope respectively, as the polarizer and analyzer, in place of the more expensive nicol prisms, and using a good filament lamp as light source, since, according to the makers' claims, "polaroid" has a high degree of transmission.

The specimen of material was placed upon a glass slide and pressed into a thin layer by means of a coverslip, or in some cases, crystallization was allowed to take place upon the slide itself. This was placed on the stage and illuminated, the analyzer being rotated until maximum extinction of the field was obtained. The porphyrin crystals then shone brightly with a colour varying from red to pale orange. Immediately prior to melting, this colour appeared to increase in brightness, no doubt due to a softening and thinning of the preparation, but when melting occurred it was promptly extinguished. The temperature at which this change occurred corresponded closely with the melting point determined in the ordinary way and was sharply defined in cases where the usual method of observation was found to be wellnigh impracticable.

Many colourless organic materials, such as for example, phenanthrene and benzoic acid exhibited the same phenomenon, appearing brilliantly illuminated (white to yellow) whilst solid; but completely dark when melted. The colour change was dramatic in its velocity and occurred at precisely the same temperature as when melting was observed in the usual way.

For colourless, well crystallized materials, the use of polarized light would appear to be superfluous; but when dealing with pigments or dark materials showing birefringence, the method here advocated represents a distinct refinement in precision and ease of observation.

Summary.

For determining the melting points of dark coloured substances, particularly porphyrins, by means of the micromelting point apparatus of *Kofler*, it is advantageous to illuminate with polarized light and to observe the material through an analyzing eyepiece. The property of birefringence in the solid state causes the material to shine brightly when the surrounding field is at maximum extinction. The moment melting occurs, this colour fades owing to dissolution of the crystal, but reappears on cooling when resolidification takes place. Double melting points may thus be observed with ease upon the same preparation.

Zusammenfassung.

Will man die Schmelzpunkte dunkel gefärbter Substanzen, insbesondere von Porphyrinen, mittels der *Kofler*schen Mikroschmelzpunktsapparatur bestimmen, so ist es vorteilhaft, die Probe unter Beleuchtung mit polarisiertem Licht durch ein Analysatorokular zu beobachten. Infolge der Doppelbrechung im festen Zustand leuchtet die Probe hell, wenn das Gesichtsfeld ringsum das Extinktionsmaximum erreicht hat. Im Augenblick des Schmelzbeginns verblaßt diese Farbe infolge des Zerfließens des Kristalls, erscheint aber beim Erkalten wieder, wenn wieder Erstarrung eintritt. Auf diese Weise können Doppelschmelzpunkte an einem und demselben Präparat leicht beobachtet werden.

Résumé.

Si l'on veut déterminer le point de fusion de substances de couleur foncée, surtout de porphyrines, avec le micro-appareil de *Kofler* pour la détermination du point de fusion, il est pratique, d'éclairer la prise d'essai avec de la lumière polarisée et de l'observer avec un oculaire d'analyse. La réfraction double en état concret fait reluire la prise d'essai, tandis que le champ, qui l'entoure a atteint le maximum d'extinction. Au moment, où la fusion commence, la couleur disparait à cause de la dissolution du cristal, pour apparaitre de nouveau, quand la température baisse et la matiére redevient solide. Ainsi on peut déterminer facilement des points de fusion doubles à la même préparation.

Escuela Politécnica del Ecuador. Quito, Ecuador.

Einfache Wägebüretten und ihr zweckmäßiger Gebrauch. — Umkehrtitrationen.

Von

F. L. Hahn.

(Eingegangen am 7. Oktober 1937.)

Bei den ersten „maßanalytischen" Versuchen wurden die einander äquivalenten Lösungsmengen nicht durch Volumenmessung, sondern durch Wägung ermittelt (*Richter*); erst der Übergang zur Benutzung von Geräten für Volumenmessung hat die große Vereinfachung herbeigeführt, der die Maßanalyse ihre überwiegende Verbreitung bei wissenschaftlichen und vor allem technischen Arbeiten zu danken hat. Nun hat sich die Genauigkeit der maßanalytischen Verfahren fortgesetzt gesteigert; die Folge hiervon ist, daß in vielen Fällen die Meßgenauigkeit einer normalen Bürette nicht mehr mit der an sich erreichbaren Endpunktsgenauigkeit in Einklang steht. Ganz besonders gilt dies für mikroanalytische Verfahren.

Um diesem Mißstand abzuhelfen, sind eine ganze Reihe verschiedenartiger „Präzisions"-Büretten, meist recht komplizierte Konstruktionen, erdacht und zur Anwendung empfohlen worden. Sie alle können die grundlegende Tatsache nicht ändern, daß mit einer für normalen Gebrauch geeigneten Apparatur keine höhere Meßgenauigkeit erreicht werden kann, als 0,1% des Höchstvolumens, das die Bürette faßt (10 ccm auf 0,01 ccm genau; größere oder kleinere Gesamtmengen entsprechend). Dagegen gestattet schon eine recht mäßige Waage, 10 g auf mindestens 1 mg genau zu bestimmen; sie gibt also bereits die zehnfache relative Genauigkeit und dieses Verhältnis ist bei jeder modernen, ohne jede Schwierigkeit zu bedienenden Analysenwaage noch zehn- bis hundertmal günstiger.

Warum hat sich dann die schon öfter ausgesprochene Anregung, die Genauigkeit der maßanalytischen Verfahren durch Wägung der erforderlichen Lösungsmengen zu steigern, so wenig durchsetzen können? Anscheinend deshalb, weil man übersehen hatte, daß eine Veränderung, die in der Entwicklung der Meßbüretten einen wesentlichen Fortschritt brachte, für die Anwendung der Wägebüretten geradezu sinnwidrig ist, und zweitens, weil man, selbst dort, wo Wägebüretten an sich zweck-

mäßiger Form verwendet wurden, sie durch eine Reihe von umständlichen Schutzmaßregeln komplizierte, die man theoretisch für notwendig hielt, während sie es tatsächlich gar nicht sind.

Der erwähnte Fortschritt in der Entwicklung der Meßbüretten bestand im Übergang von einem Doppelrohr, Meßrohr und Ausflußrohr (*Gay-Lussac*), zu einem Meßrohr mit Hahn am unteren Ende; der Fortfall eines doppelten Meniskus und die Fixierung des Meßrohres brachten eine höhere Genauigkeit der Volumenmessung. Daß man nun diese Konstruktion auf die Wägebürette übertrug, indem man das Meßrohr zu einem bauchigen Gefäß erweiterte und den Ausflußhahn beibehielt, ist typisch für das geistige Beharrungsvermögen, war aber durchaus zweckwidrig: Diese Bürettenform ist unhandlich an der Waage wie im Gebrauch und erfordert Schliffhähne und -kappen, die vermieden werden können. Die einzig sinngemäße Form einer Wägebürette ist die Abwandlung der *Gay-Lussac*schen Bürette zur „Gießkannenform", d. h. Vorratsgefäß und kommunizierendes Austropfrohr. Derartige Konstruktionen sind schon vorgeschlagen worden; um Verdunsten der Flüssigkeit während des Wägens zu verhüten, sind sie mit einer drehbaren, aufgeschliffenen Verschlußkappe an der Einfüllöffnung und einer abnehmbaren Schliffkappe für das Austropfrohr versehen. Bei zweckmäßigem Bau und Gebrauch einer derartigen Bürettenform läßt sich jedoch jede merkliche Verdunstung vollkommen vermeiden, ohne daß es derartiger Hilfsmittel bedürfte; die Verfolgung dieses einmal erfolgreich begangenen Weges hat dazu geführt, daß eine handliche und voll brauchbare Wägebürette einfach durch Ausziehen eines Reagensglases hergestellt werden kann.

Nur in ganz seltenen Ausnahmefällen wird die letzte bei der Titration zugesetzte Reagensmenge gerade eben ausreichen, um den erkennbaren Umschlag herbeizuführen, im allgemeinen wird sie um einen unbekannten Bruchteil dieses einzelnen Reagenszusatzes überschüssig sein. Wenn ΔR die Größe des einzelnen Reagenszusatzes ist, ist es dann nicht sinnlos, die Gesamtmenge zugesetzten Reagenses auf weniger als ΔR genau bestimmen zu wollen? Die Antwort lautet: Erstens gestatten die potentiometrische und die Leitfähigkeitstitration, die Endpunktslage noch innerhalb der Grenzen des einzelnen Reagenszusatzes sicherzustellen; dies ist der Grund, weshalb eine einfache Möglichkeit zur genaueren Messung der Gesamtmenge wie der Einzelzusätze gesucht werden mußte. Zweitens aber gibt es auch für die gewöhnliche „Umschlagstitration" ein ganz einfaches Verfahren, das diesen „Tropfenfehler" völlig ausschaltet; es ist schon früher von mir unter dem Namen „Umkehrtitrationen" zur Ersparnis von Material und zur Steigerung der Genauigkeit empfohlen worden.

Die Büretten. Form A hat noch eine Schliffkappe über der Einfüllöffnung, aber diese braucht nicht mehr beim Tropfen oder Wägen auf „offen" oder „zu" gestellt zu werden, sondern sie ist mit einem langen,

spiralig aufgewundenen Kapillarrohr versehen; das genügt, um ein Abdiffundieren von Dampf praktisch völlig zu verhindern, wie an der Gewichtskonstanz von Büretten festgestellt werden konnte, die bei zugeschmolzenem Austropfrohr mit Wasser gefüllt und tagelang beobachtet wurden. Wurde aber nun durch Abbrechen der zugeschmolzenen Spitze das kapillare Austropfrohr geöffnet, so war zunächst auf einer einigermaßen empfindlichen Waage überhaupt keine feste Einstellung zu erhalten: Durch Verdunsten an der Abtropföffnung veränderte sich das Gewicht stetig. Dieser Übelstand kann durch einen einfachen Kunstgriff restlos beseitigt werden, indem man nämlich das Abtropfrohr auf etwa 1 cm leicht paraffiniert. Zu diesem Zweck erhitzt man es vorsichtig, aber so hoch wie möglich, um es gut zu trocknen, dann haftet das Paraffin ausgezeichnet. Bestreicht man nun das Rohr außen auf etwa 1 cm mit Paraffin, sodaß auch ein wenig an der Stirnfläche haften bleibt, und saugt man dann einen schwachen Luftstrom durch die Bürette, sodaß sich das Paraffin auf der inneren Rohrwandung verteilt (man beläßt den Luftstrom, bis die Bürette erkaltet ist), dann bekommt das Rohr außen wie innen eine feine und feste Paraffinbenetzung und die Lösung tropft aus ihm mühelos in glatten Tropfen von durchaus gleichmäßiger Größe ab; unterbricht man das Tropfen, indem man die Bürette rückwärts überneigt, so zieht sich die etwa noch am Rohrende hängende Flüssigkeit bis in das Innere des Rohres an das Ende der paraffinierten Schicht zurück. In diesem Zustand verliert die Bürette in einer Stunde kaum 0,1 mg an Gewicht; einzelne blieben tagelang völlig gewichtskonstant. Das heißt also,

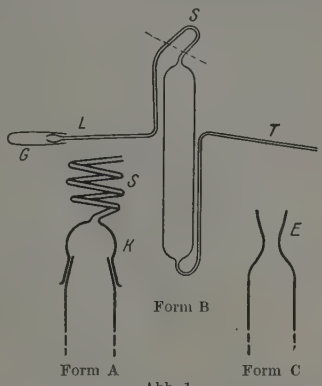


Abb. 1.

Form A. Die Einfüllöffnung ist durch eine Schliffkappe *K* mit Spirale aus engstem Kapillarrohr *S* verschlossen. (Die Spirale kann viel flacher sein, als der Deutlichkeit halber gezeichnet.) Unterer Teil wie bei Form B, mit drei angeschmolzenen Glasstäbchen als Füßen, oder Erlenmeyer-artig erweitert mit seitlich angesetztem Ausflußrohr, sodaß in beiden Fällen die Bürette aufgestellt werden kann.

Form B. Die Schlinge *S* des Luftrohres *L* (das dick im Glas und möglichst eng im Lumen auszuziehen ist), ist in Wirklichkeit ungefähr an der gestrichelten Linie um 90° gegen die Zeichenebene gedreht, während die übrigen Teile des Luftrohres *L* und das Tropfrohr *T* in ihr liegen. Man kann diese Bürette unmittelbar an *S* in den Haken am Waagschalenbügel einhängen. *L* ist am Ende mit einer kleinen Schlaucholive versehen, auf die eine Gummikappe *G* gesetzt wird (als Gummiwischer für Glasstäbe üblich). In diese Kappe ist ein kleines Loch geschnitten. Drückt man auf diese Stelle, so schließt sich erst das Loch und dann wird die Lösung tropfenweise ausgepreßt; läßt man los, so wird, ehe sich das Loch öffnet, die Lösung in das Ausflußrohr zurückgesogen, sodaß das Austropfen sofort unterbrochen wird. Zum Füllen wird die Lösung durch *T* eingesaugt, indem an *L* ein kleiner Aspirator angeschlossen wird.

Form C. Kann durch *E* mittels eines Kapillartrichters gefüllt werden; bei Gebrauch wird *E* durch einen fest eingepreßten Wattebausch verschlossen, der ebenfalls die Diffusion genügend hemmt. Wird an einem Drähtchen in der Waage aufgehängt.

daß irgendein Verdunstungsschutz während des Arbeitens nicht nötig ist, wohl aber kann sich die Menge und Konzentration der Lösung während längerer Aufbewahrung ändern. Hier aber hat sich folgendes gezeigt: Das kapillare Ausflußrohr bewirkt, daß derartige Änderungen sich nur an seiner Spitze abspielen; hat man eine Bürette einen Tag aufbewahrt, so läßt man vor der Benutzung 2 bis 3 Tropfen Lösung ausfließen, wägt und fängt erst dann an, die Bürette zu benutzen.

Form B und C eignen sich zur Selbstanfertigung; B ist etwas angenehmer im Gebrauch, da aber das Füllen unbequemer ist (Einsaugen durch das Tropfrohr), wird man sie wohl nur für Reagenslösungen benutzen, die längere Zeit in Gebrauch bleiben, sonst Form C vorziehen.

Die Umkehrtitration. Das übliche Verfahren, zwecks Erzielung höherer Genauigkeit durch Mittelbildung eine Analyse mehrfach auszuführen, ist das folgende: Man geht von einer gewissen Menge Substanz, a, aus, bestimmt die äquivalente Reagensmenge und wiederholt nun den ganzen Prozeß von Anfang an, braucht also für n Bestimmungen $n \cdot a$ an Substanz. Da a nicht allzu klein sein darf, soll der unvermeidliche Endpunktsfehler prozentual nicht zu viel ausmachen, bedeutet das einen recht merklichen Substanzverbrauch. Nach einem etwas veränderten Verfahren läßt sich nun mit $2\,a$ an Substanz zum mindesten die gleiche Anzahl Bestimmungen durchführen wie sonst mit $10\,a$ und gleichzeitig wird hierbei der oben erwähnte „Tropfenfehler" ausgeschaltet; Voraussetzung ist nur, daß die Analysenreaktion es gestattet, Reagens im Überschuß zuzugeben und zurückzutitrieren.

Für die Umkehrtitration füllt man Stoff und Reagens in je eine Bürette; man legt nun eine gewisse Menge Stoff vor, titriert zum Umschlag und notiert diesen Wert. Nun gibt man einen geeigneten Überschuß an Reagens zu (5 bis 10%), titriert mit dem Stoff zurück und bekommt damit einen zweiten Äquivalenzwert, der, wenn ein Tropfenfehler vorhanden ist, ihn nur in umgekehrtem Sinne aufweisen kann, wie der erste. Nun setzt man einen Überschuß an Stoff zu, und so fort, bis man eine genügende Anzahl von Wertepaaren erhalten hat. Es ist ohne weiteres klar, daß man bei diesem Verfahren zwei leicht verschiedene Reihen von Werten erhalten muß: Wird ein Überschuß an Stoff mit Reagens titriert (Stoffreihe), so wird etwas mehr Reagens verbraucht werden als im umgekehrten Falle (Reagensreihe). Von dem Mittel aus beiden Reihen darf man eine vorzügliche Genauigkeit erwarten.

In dieser Weise wurden durchgeführt: Acidimetrische Titrationen aller Art. Bestimmungen von Eisen(2)-salz mit Bichromat und Diphenylamin als Redox-Indikator; hier ist das Verfahren besonders wertvoll, da man sich ohne jeden Materialverlust auf die Erkennung des Umschlags einstellen kann. Jodometrische Titrationen. — Die folgende, als einziges Beispiel angeführte Silbertitration nach *Volhard* bedarf wohl keiner weiteren Erklärung.

Umkehrtitration von Silber mit Rhodanid ($^1/_{100}$ normal).

S R	Tr. $Ag^{\cdot}$	Wägung Bürette	mg $Ag^{\cdot}$	1 Tr. = mg	Tr. CNS'	Wägung Bürette	mg CNS'	1 Tr. = mg
	0	10,6060			0	11,6360		
S_1	50	10,3515	254,5	5,09	61	11,2676	368,4	6,04
R_1	58	10,3138	292,2	5,04	70	11,2150	421,0	6,02
S_2	66	10,2720	334,0	5,07	81	11,1545	481,5	5,95
R_2	74	10,2352	370,8	5,01	90	11,0968	539,2	5,99
S_3	79	10,2080	398,0	5,04	98	11,0592	576,8	5,90
R_3	85	10,1792	426,8	5,02	105	11,0166	619,4	5,90
S_4	89	10,1580	448,0	5,05	111	10,9824	653,6	5,89
R_4	97	10,1166	489,4	5,04	120	10,9276	709,4	5,90
S_5	105	10,0770	529,0	5,04	130	10,8690	767,0	5,90
R_5	110	10,0505	555,5	5,05	136	10,8332	802,8	5,90

Summe: 4098,2 mg $Ag^{\cdot}$-Lösung = 5939,1 mg CNS'.

Äquivalenz: 1 mg $Ag^{\cdot}$ = $n$mg CNS'.

	S-Reihe n =	R-Reihe n =
1.	1,4475	1,4408
2.	1,4416	1,4542
3.	1,4493	1,4513
4.	1,4589	1,4495
5.	1,4499	1,4465
Mittel	1,4494	1,4484

Quotient der Summen:
$n = 1{,}4491 \pm 0{,}0017$.

Mittlerer Fehler:
0,12%.

Die größten Abweichungen zwischen Einzelwerten liegen bei den Werten S_2 gegen S_4 und R_1 gegen R_3; sie betragen 1,2 bzw. 0,8%, entsprechen also, wie zu erwarten war, dem Verhältnis von einem Tropfen zur Gesamtmenge. Zur Mittelbildung, der im Falle der praktischen Durchführung allein erforderlichen Rechnung, wurden alle Einzelmengen beider Reihen summiert, so daß die Einzelwerte entsprechend den steigenden Materialmengen mit steigendem Gewicht in das Mittel eingehen und zugleich der Unterschied der Reihen verschwindet; bei einer Reihe von 10 Einzelwerten ist die Errechnung des mittleren Fehlers nach der Fehlerquadratrechnung wohl zulässig; sie ergibt für das Mittel den angegebenen Wert. Es kann demnach in dieser Weise eine Silbermenge von rund 0,5 mg mit einfachsten Apparaten auf etwa 0,1% genau bestimmt werden.

Von ganz besonderem Wert ist die Anwendung derartiger Wägebüretten in der potentiometrischen Analyse. Hier ist es, nach den vom Verfasser entwickelten Verfahren möglich, den Endpunkt auf einen kleinen Bruchteil des einzelnen Reagenszusatzes genau festzulegen. Vorbedingung für die vollkommene Ausnutzung dieses großen Fortschrittes ist aber, daß sowohl die Gesamtmenge an verbrauchtem Reagens als auch die einzelnen zugesetzten Teilmengen genau bestimmt werden können,

und das sind zwei Bedingungen, die einander, soweit Volumenmessungen in Frage kommen, grundsätzlich widersprechen. Bei Verwendung einer Dämpfungswaage ist nun das Abwägen des zugegebenen Tropfens kaum eine umständlichere oder zeitraubendere Operation als das Ablesen einer Präzisionsbürette; es kann sehr wohl während der Wartezeit zur Potentialeinstellung durchgeführt werden. Über die entsprechenden Versuche wird baldigst berichtet werden.

Zusammenfassung.

Es werden Wägebüretten beschrieben, die besonders einfach in Herstellung und Handhabung sind. Die erhöhte Genauigkeit, die derartige Büretten in der Messung des Reagensverbrauches bei maßanalytischen Arbeiten zu erreichen gestatten, wirkt sich bei folgendem Verfahren voll aus: Man titriert nicht immer in gleichem Sinne eine Reihe von Substanzproben mit dem Reagens, sondern schließt an die erste Titration der Substanz in der gleichen Probe eine Rücktitration überschüssigen Reagenses mit der Substanzlösung an. Dies setzt man fort, bis eine genügende Anzahl von Wertepaaren erhalten wurde; das Mittel einer solchen Reihe ist frei von dem unvermeidbaren gerichteten Fehler einseitiger Titrationen.

Summary.

Weighing burettes are described, which are constructed and operated with remarkable simplicity. The increased accuracy which burettes of this type allow to attain in measuring the quantities of reagents consumed in titrimetric work is fully utilized by applying the following procedure: Instead of titrating a series of samples with the reagent always in the same sense, one immediately adds, after the first titration of the substance in the same sample, an excess of reagent which is back-titrated with the solution of the substance tested. This procedure is continued until a sufficient number of duplicate results has been obtained; the average of such a series is free of the unavoidable consistent error inherent to one-sided titrations.

Résumé.

L'auteur décrit des burettes à peser particulièrement simples dans leur construction et leur emploi. La précision supérieure qu'on peut atteindre dans la mesure du réactif consommé en employant de telles burettes, permet d'obtenir une précision élevée du résultat en opérant de la manière suivante: Au lieu de titrer une série d'échantillons de la substance à analyser avec le réactif, on ajoute, après la première détermination de la substance, un excès du réactif et l'on fait suivre une titration inverse, c'est-à-dire de l'excès du réactif avec la solution de la substance. De cette manière, on obtient rapidement une série de valeurs d'équivalence, éliminant ainsi l'erreur inévitable de titrations effectuées toutes dans le même sens.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif microqualitatif de l'antimoine.

Par

P. Wenger, R. Duckert et Cl. P. Blancpain.

(Eingegangen am 9. Oktober 1937.)

L'un de nous a mentionné et décrit dans les Helvetica Chimica Acta[1] la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 comme un réactif sélectif des éléments du groupe de l'antimoine. Ce corps qui, dans certaines conditions analytiques, peut devenir spécifique du cation $Sb^{\cdots}$, nous a paru suffisamment intéressant pour en faire l'étude analytique complète. Celle-ci sera résumée dans un article à paraître au mois de décembre dans les Helvetica Chimica Acta. Cependant nous tenons à donner ici les conditions dans lesquelles la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 peut servir de réactif microanalytique qualitatif, soit pour déceler l'antimoine lorsqu'il est seul, soit pour l'identifier au milieu des éléments de son groupe.

Comme il a été rappelé dans l'article déjà cité, c'est l'étude de *F. Feigl*[2] sur la pyrocatéchine et le pyrogallol qui nous a incité à poursuivre nos recherches; en effet Mr. *Feigl* lui-même nous a dit ne pas être absolument satisfait du pyrogallol en temps que réactif quantitatif de l'antimoine; nous pensions donc qu'en appliquant son hypothèse, qui s'est révélée exacte, à une molécule plus grande, il serait possible de trouver un réactif d'un emploi plus pratique.

Pour ce qui est du dosage quantitatif de l'antimoine, disons, tout de suite, que nous n'avons pas réussi à mettre au point un réactif très commode, étant donné la trop petite différence de solubilité entre le réactif et le complexe antimonié.

Par contre pour l'analyse qualitative, nous avons constaté que la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 peut rendre de grands services, notamment dans les méthodes dites «à la touche».

[1] *R. Duckert*: Helv. chim. Acta **20**, 362 (1937).

[2] *F. Feigl*: Ztschr. analyt. Chem. **64**, 42 (1924); voir aussi *H. Causse*: Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 1072 (1892), Ann. Chim. (7), **14**, 526 (1898), et *H. Causse* et *C. Bayard*: Compt. rend. Acad. Sciences **115**, 507 (1892).

Partie expérimentale.

Nous résumons en quelques paragraphes, celles de nos expériences qui sont en rapport direct avec l'étude du nouveau réactif.

Préparation du réactif (méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6).

Nous donnons brièvement le mode de préparation de la fluorone, qui ne se trouve pas dans le commerce. Pour plus de détails consulter la note de *R. Duckert*[1] et l'article de *C. Liebermann* et *S. Lindenbaum*.[2] Pour des raisons purement pratiques certains détails ont été un peu modifiés.

Le produit de départ est le triacétyl-trihydroxy-1,2,4-benzène, qui figure dans le catalogue de *Merck*, mais que nous avons préparé par la méthode de *Thiele*.[3]

On dissout, à température aussi basse que possible, 10 g. de triacétyl-trihydroxy-benzène, dans 100 c. c. d'alcool éthylique à 95% et dans 100 c. c. acide sulfurique à 15%. Sitôt que la dissolution est terminée, on laisse refroidir, puis on ajoute 10 c. c. de paraldéhyde.

La solution, primitivement jaune verdâtre, devient rouge à reflets or et présente une fluorescence verte. Après quelques jours, le sulfate de la fluorone, rouge orangé cristallise.

La purification se fait par dissolution au réfrigérant à reflux, dans l'alcool éthylique, additionné d'une à deux gouttes d'acide sulfurique concentré, et par reprécipitation par l'eau chaude.

On obtient alors la fluorone libre.

Caractéristiques.

La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 se présente sous l'aspect d'une poudre rouge foncé, à léger éclat métallique après dessication. Elle n'a pas de point de fusion; elle charbonne à haute température, mais à 320°, la décomposition n'est que partielle. Ce corps, contrairement au pyrogallol et à l'oxyhydroquinone, n'est pratiquement pas oxydable par l'oxygène de l'air, en solution alcaline.

Solubilité.

La fluorone, base libre, est à peine soluble dans l'eau en rouge-orangé (inférieur à 1:10000); en présence d'acides (chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, et acétique), la solubilité augmente beaucoup et la coloration tend vers le rouge sombre. Par dilution, toutes ces solutions présentent une forte fluorescence verte.

---

[1] *R. Duckert*: Helv. chim. Acta **20**, 362 (1937).

[2] *C. Liebermann* et *S. Lindenbaum*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1177, 2731 (1904).

[3] *J. Thiele*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1247 (1898).

En milieu alcalin, la fluorone donne un sel rouge fuchsine très intense.

En présence de tampons, la base précipite presque totalement.

Tandisque les hydrocarbures et les halogénures acycliques ne dissolvent pas la fluorone, les corps organiques à fonctions oxygénées (alcools, cétones, éthers . . .) la solubilisent nettement. Les alcools méthylique et éthylique, légèrement acidulés par l'acide sulfurique, sont les meilleurs dissolvants (0,4%).

Le sulfate de la base, qui forme des aiguilles orange, est plus soluble que la base elle-même (0,6%).

La fluorone comme réactif qualitatif de l'antimoine.[1]

Nos recherches sur les réactions de la fluorone ont porté sur 70 cations et 45 anions, solubilisés dans des milieux de p_H variés.

Cette étude très complète nous a permis de trouver des réactions positives avec certains éléments qui diminuent, à première vue, la spécificité de la fluorone vis-à-vis de l'antimoine. Cependant quelques-uns de ces ions sont extrêmement rares et, de plus, leur existence est conditionnée par des milieux très particuliers, non compatibles avec les milieux analytiques courants; c'est pourquoi ils ne présentent pas d'inconvénients pour l'emploi du réactif.

De l'étude qui précède, on pourrait supposer que cette fluorone, étant réactif général du groupe des sulfo-acides, ne convient pas à la recherche de l'antimoine, en présence des éléments de ce groupe.

Or il résulte encore de nos expériences, que le p_H de précipitation de l'antimoine est beaucoup inférieur à celui des autres sulfo-acides. Il nous suffira ainsi de faire varier l'acidité du milieu, pour rendre «spécifique» la réaction de la fluorone avec l'antimoine.

Recherche de l'antimoine seul.

Nous employons la fluorone en solution alcoolique à 0,4—0,5%. On peut augmenter sa solubilité jusqu'à 0,8% environ, en acidifiant la solution par l'acide chlorhydrique ou sulfurique à 15%.

Les anhydrides de l'antimoine sont dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et tartrique; il est donc possible d'élever beaucoup le p_H, sans risquer d'hydrolyse.

La réaction doit se faire dans une solution de p_H égale ou supérieure à 4; il ne faut cependant pas dépasser le point de neutralité, parce que le complexe est aussi bien soluble en milieu alcalin qu'en milieu fortement acide. Il faudra lors de l'emploi du réactif fluorone, en solution acide, tenir compte de la modification de p_H occasionnée par la solution du réactif lui-même.

[1] Pour l'étude détaillée des réactions de la fluorone, consulter l'article de *P. Wenger, R. Duckert* et *Cl.-P. Blancpain*: Helv. chim. Acta **20**, 1427 (1937).

Comme indicateur pratique, nous recommandons le méthyl-orange, au p_H correspondant à une coloration rouge-orangé (soit au p_H 4) ou identiquement le bleu de bromo-phénol, à la coloration violette de son virage.

Remarque: Nous avons surtout travaillé sur l'antimoine trivalent, à cause de sa plus grande solubilité et de l'augmentation de la spécificité de la réaction fluorone-antimoine.

Recherche en éprouvette.

Le réactif est employé en solution saturée dans l'alcool éthylique.

L'antimoine, de préférence trivalent, est en solution chlorhydrique et tartrique; on l'amène au p_H favorable, soit p_H 4 par l'ammoniaque, la soude caustique ou éventuellement par dilution, en employant comme indicateur le méthyl-orange, à son virage orangé, ou le bleu bromo-phénol, à son virage violet.

On introduit 2 à 3 gouttes de réactif dans 5 c. c. de la solution d'antimoine à analyser. On observe, après quelques secondes, en remuant avec une baguette, la formation brusque d'un abondant précipité rouge. La chaleur active la réaction.

Nous signalons que la solution peut être ramenée au p_H favorable (p_H 4) par un alcali ou par dilution, après adjonction de réactif à la solution d'antimoine, sans pour cela nuire à la formation du précipité. (Ne pas procéder par dilution lorsque les quantités d'antimoine sont faibles ou que la concentration en acide est trop forte.) De plus, la présence d'antimoine est toujours indiquée par un changement de coloration, même dans le cas où la quantité de ce corps est très faible: les solutions de p_H inférieur à 4 sont jaune-vert et passent au jaune rosé par dilution ou par neutralisation, en présence du réactif et de l'antimoine, bien entendu. Si les quantités d'antimoine sont très faibles, la formation du précipité est très lente, mais on observe toujours la variation de coloration. Il est cependant nécessaire de conserver un p_H légèrement acide, car les solutions très diluées de fluorone à un p_H voisin de 7 ont normalement une coloration légèrement rose.

Recherche en godet.

La technique est la même qu'en éprouvette, les quantités seules variant.

En godets, on observe les mêmes phénomènes que ceux cités précédemment.

Sensibilité: 0,2 γ Sb.

Dilution-limite: 1:10000000.

Recherche sur papier-filtre.

On dépose sur un papier-filtre ordinaire une goutte de la solution à analyser; on ajoute ensuite une goutte de la solution alcoolique du réactif.

Au cas où le p_H serait inférieur à 4, il est nécessaire de diluer avec une ou plusieurs gouttes d'eau distillée, jusqu'à apparition de la coloration rose.

Une tache rose à rouge vif indique l'antimoine. Un excès de réactif forme une auréole jaune verdâtre autour de la tache. Cet excès peut être éliminé par une solution d'acide phosphorique à 10%.

Sensibilité: 0,8 γ $Sb^{\cdots}$.

Dilution-limite: 1:100000.

Recherche sur papier gélatine (méthode par empreintes).

La façon de procéder est exactement la même qu'avec la recherche sur papier-filtre (voir la thèse de *Th. Hiller*[1]).

Sensibilité: 0,5 γ Sb.

Dilution-limite: 1:100000.

Remarque: R. Duckert nous a indiqué qu'il était possible de préparer le réactif directement dans la solution d'antimoine de la façon suivante:

On saponifie d'abord dans un becher du triacétyltrihydroxy-1,2,4-benzène par l'acide chlorhydrique ou sulfurique à 15%. On dépose une goutte sur papier-filtre, par exemple; on y ajoute une goutte de solution d'antimoine et dilue, après quelques minutes, avec quelques gouttes d'eau distillée.

Il apparaît alors la tache rouge caractéristique du complexe fluorone-antimoine.

Cette méthode est réalisable en godet, mais avec plus de difficulté.

Recherche de l'antimoine en présence d'autres éléments.

Sous ce titre nous indiquons les différentes manières de trouver l'antimoine par les méthodes décrites plus haut (godet, papier . . .) même en présence des ions qui réagissent.

1. Cas de l'antimoine avec les éléments réagissant en milieu acide.

$Ti^{\cdots}$ Le titane est oxydé très facilement (par H_2O_2 par exemple) et comme sa valence supérieure ne réagit pas, il est ainsi éliminé. Dans ce cas l'antimoine n'est pas oxydé (ce qui d'ailleurs n'aurait pas un gros inconvénient, car l'antimoine pentavalent réagit également).

$Ce^{\cdots\cdot}$ Ayant préparé une solution d'antimoine trivalent, le cérium ne peut se trouver que sous forme de cérium trivalent.

$Sn^{\cdot\cdot}$ (*) L'étain bivalent ne gêne pas, car son p_H de précipitation est beaucoup plus élevé, ce qui élimine sans autre cette réaction.

$Pb^{\cdot\cdot}$ La coloration signalée pour le plomb bivalent ne se produit pas au p_H considéré pour l'analyse.

[1] *Th. Hiller*: Thèse Genève (1937); Bull. suisse minéral. XVII, 88 (1937).

$As^{\cdots}$ L'arsenic trivalent, qui donne un précipité presque semblable à celui de l'antimoine, est éliminé aussi par le p_H de cette réaction, qui se trouve être de 6 environ.

$Bi^{\cdots}$ Le bismuth, comme l'arsenic, précipite au p_H 6, ce qui l'élimine également.

$Ge^{\cdots\cdot}$ (*) Le germanium tétravalent ne peut pas exister en présence de $Sb^{\cdots}$; il doit se trouver sous forme de germanium bivalent, qui précipite et que l'on filtre.

$Mo^{\cdots\cdot}$ Le molybdène et le tungstène hexavalents donnent, en milieu $W^{\cdots\cdot}$ chlorhydrique Mo_2O_5 et W_2O_5 insolubles, ou par hydrolyse, les anhydrides molybdique MoO_3 et tungstique WO_3 insolubles également. On les élimine donc par filtration.

$Cr^{\cdot\cdot}$ Le chrome bivalent n'est pas à considérer en milieu chlorhydrique. En effet, il est facile de l'oxyder en chrome trivalent, qui ne réagit pas avec la fluorone, sans que, pour cela, la valence de l'antimoine soit augmentée.

(*) *Remarque:* Dans le cas, pratiquement rare, où la présence de germanium serait à envisager, nous conseillerions de faire un traitement à l'acide nitrique et tartrique; ceci amènerait la formation de bioxyde de germanium, corps insoluble que l'on filtre. Dans ces conditions, d'autres ions, l'étain par exemple, subiraient le même sort et seraient donc éliminés. Il ne faudra pas négliger de réduire l'antimoine à sa valence inférieure, après cette opération.

2. Cas de l'antimoine avec les éléments réagissant en milieu tamponné.

$Fe^{\cdot\cdot}$ De tous les ions qui donnent des réactions quelconques dans $Fe^{\cdots}$ ce milieu, il faut citer le fer, élément très courant, qui peut se trouver en assez grandes quantités pour amener une coloration diminuant la précision de la réaction. Il est facile de masquer cet élément par l'acide phosphorique ou par le fluorure de sodium. Les autres éléments qui réagissent dans les mêmes conditions n'amènent aucune perturbation.

3. Cas de l'antimoine avec les éléments réagissant en milieu alcalin.

Les réactions qui se produisent dans ce milieu ne sont pas à prendre en considération, car il est évident que le p_H de précipitation est de beaucoup supérieur à la valeur que nous indiquons pour l'analyse.

4. Cas de l'antimoine avec les anions.

Aucun anion n'est à signaler comme pouvant gêner la réaction.

Conclusion.

Par la technique préconisée et strictement appliquée, l'antimoine trivalent réagit seul.

Nous constatons ainsi que la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 est donc bien un «réactif spécifique» de l'antimoine.

Emploi de la fluorone dans les méthodes générales d'analyse.

Comme conclusion de notre article nous donnons les conditions d'identification dans les méthodes macro et microanalytiques courantes.

I. Recherche de l'antimoine en essai préliminaire.

1. Cas des sels.

On dissout la substance à analyser dans l'acide chlorhydrique concentré, en présence d'acide tartrique, ce qui permet de diluer pour filtrer. Un certain nombre d'éléments (Hg, Pb, Ag) sont éliminés. Puis on réduit, par le magnésium, l'antimoine qui se trouve dans la solution, principalement à l'état de trichlorure. On filtre, s'il est nécessaire, et l'on a dans la solution tout l'antimoine à l'état trivalent. On procède alors à sa recherche par un des moyens indiqués plus haut, en ayant soin de masquer le fer, sie sa présence est gênante.

2. Cas d'alliages métalliques ou de minerais difficilement attaquables par l'acide chlorhydrique.

On traite par l'acide nitrique ou l'eau régale. On évapore à sec, au bain-marie, et reprend par de l'acide chlorhydrique à 10% en présence d'acide tartrique; on filtre. L'argent, le plomb, l'étain, le germanium sont éliminés.

On recherche alors l'antimoine sur la liqueur, comme plus haut, en masquant le fer éventuellement.

II. Recherche de l'antimoine par la méthode macro-analytique qualitative.

Pour le détail et la suite des opérations de la méthode, nous renvoyons au manuel de chimie analytique qualitative minérale de *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, p. 315.[1]

Nous ne pouvons donner ici que le principe général: on précipite, en solution chlorhydrique, les éléments du groupe de l'hydrogène sulfuré par ce réactif. On traite le précipité par les polysulfures d'ammonium, puis on reprécipite les sulfo-acides solubles comme sulfures. On dissout l'antimoine et l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré, on réduit par le magnésium et identifie l'antimoine comme nous l'avons indiqué plus haut.

III. Recherche de l'antimoine par la méthode micro-analytique qualitative.

Pour le détail et la technique spéciale à employer dans la méthode d'analyse à la touche, nous renvoyons à *G. Gutzeit*.[2]

[1] *P. Wenger* et *G. Gutzeit*: Manuel de Chimie analytique qualitative minérale. Genève 1933.

[2] *G. Gutzeit*: Helv. chim. Acta **12**, 713 (1929).

On prendra en considération les solutions appelées A et C, dans l'article de cet auteur, et on fera la recherche de l'antimoine comme dans la recherche préliminaire, en masquant le fer.

Solution A. La substance est traitée par l'eau régale, évaporée à sec, et reprise par de l'acide chlorhydrique 3 *N* on filtre et on recherche l'antimoine dans la liqueur.

Solution C. Le résidu de A est désagrégé par du carbonate de soude et du bioxyde de soude, dans la proportion de 3 à 1; on reprend par l'eau, acidule par l'acide chlorhydrique, filtre et utilise la solution pour l'analyse.

Résumé.

La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 permet de déceler les ions de l'antimoine, en présence de tous autres cations et anions. Les conditions de p_H ($p_H = 4$) sont à observer rigoureusement.

Ce nouveau réactif est avantageusement utilisé dans la méthode d'analyse à la touche ou par empreinte.

Les limites de sensibilité sont: en godet 0,2 γ;
sur papier gélatine 0,5 γ;
sur papier filtre 0,8 γ.

Zusammenfassung.

Das Methyl-9-trioxy-2,3,7-fluoron-6 gestattet den Nachweis des Antimonions in Gegenwart aller anderen Kationen und Anionen. Die p_H-Bedingungen ($p_H = 4$) sind streng einzuhalten.

Dieses neue Reagens läßt sich mit Vorteil zur Tüpfel- oder Abdruckanalyse verwenden.

Erfassungsgrenzen: auf der Tüpfelplatte 0,2 γ;
auf Gelatinepapier 0,5 γ;
auf Filtrierpapier 0,8 γ.

Summary.

Methyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 is a reagent which allows to detect antimony ion in the presence of all the other cations and anions. A p_H value of 4 must be strictly maintained.

This new reagent can be advantageously applied for spot test and offprint analysis.

Limits of identification: On the spot test plate 0,2 γ;
On gelatine paper 0,5 γ;
On filter paper 0,8 γ.

Aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-chemischen Institut der kgl. ung. Pázmány-Péter-Universität, Budapest, Vorstand: Prof. Dr. *T. Széki*.

Eisennachweis durch Katalyse.

Von

L. Szebellédy und **M. Ajtai.**

(Eingegangen am 15. Oktober 1937.)

Wir haben einen Nachweis von Eisencyanid beschrieben,[1] welcher darauf beruht, daß die sehr langsam verlaufende Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Paraphenetidin durch Eisencyanid-Ion katalytisch beschleunigt wird. Es war nun naheliegend, zu untersuchen, ob diese Reaktion auch zum Nachweis von Eisen verwendet werden könne. Es zeigte sich, daß Eisen die Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Paraphenetidin zu violetten Oxydationsprodukten zwar auch katalysiert, doch konnte infolge der Hydrolyse der Eisen(III)-Salze in neutralem Medium keine hinreichende Empfindlichkeit erreicht werden. Versuche, das Eisen zwecks Verhinderung der Hydrolyse in Eisencyanid umzuwandeln und dieses Komplex-Ion auf die bereits bekannte Art nachzuweisen, führten zwar zum Ziele, doch ist dieses Verfahren umständlich, da der Eisencyanidkomplex nach *I. M. Kolthoff* nur bei einer bestimmten optimalen Wasserstoffionenkonzentration (schwach alkalischer Karbonat-Hydrokarbonat-Puffer) entsteht[2] und seine katalytische Wirkung bei diesem p_H äußerst gering ist. Nach erfolgter Komplexbildung muß also die Lösung wieder neutralisiert werden. Das Verfahren ist ziemlich schwerfällig und stark p_H-abhängig.

Es schien also notwendig, einen geeigneteren Eisenkomplex zu wählen, welcher die zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Paraphenetidin verlaufende Reaktion ebensogut wie der Cyanidkomplex katalysiert und in neutraler Lösung momentan und quantitativ gebildet wird. Diesen Anforderungen entspricht der schon von *F. Feigl*[3] zum Eisennachweis empfohlene α,α'-Dipyridylkomplex.

Der Beweis, daß dieser Komplex die genannte Reaktion katalysiert, wurde folgendermaßen erbracht:

In einem 0,5 ccm fassenden Porzellanmikrotiegel wurde eine Lösung, welche 0,1 γ Eisen(II)-Ion enthielt, mit 1 Tropfen 2%iger alkoholischer α,α'-Dipyridyllösung versetzt und das Volumen der Flüssigkeit mit Wasser

[1] *L. Szebellédy* und *M. Ajtai*: Mikrochim. Acta **2**, 299 (1937).

[2] *W. Böttger*: Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung. Leipzig. 1925. S. 367.

[3] *F. Feigl*: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 7 (1931).

auf 0,5 ccm ergänzt. In einem zweiten, gleichen Mikrotiegel wurde die gleiche Ferrosalzmenge und α,α'-Dipyridyllösung mit 0,1 ccm 0,01%iger salzsaurer Paraphenetidinlösung und mit 0,1 ccm 0,2%iger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und das Volumen der Flüssigkeit ebenfalls auf 0,5 ccm ergänzt. Beide Proben färbten sich infolge der Bildung des Ferro-Dipyridylkomplexes sofort rosa. Nun wurden beide Proben auf das Wasserbad gesetzt: die Farbe der ersten Probe veränderte sich nicht, die Farbe der zweiten Probe wurde immer stärker und wurde schon nach einigen Minuten satt rot. Damit war bewiesen, daß der Eisen-Dipyridylkomplex die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Paraphenetidin katalysiert. Zugleich wurde festgestellt, daß die Farbe des gebildeten Reaktionsproduktes viel intensiver ist als die Eigenfarbe des katalytisch wirkenden Eisen-Dipyridylkomplexes.

Auf Grund unserer Versuche empfehlen wir folgendes Verfahren.

Reagenzien: 1. 0,01%ige salzsaure Paraphenetidinlösung.
2. 0,2%ige Wasserstoffsuperoxydlösung.
3. 2%ige alkoholische α,α'-Dipyridyllösung.

Die salzsaure Paraphenetidinlösung und die Wasserstoffsuperoxydlösung sollen immer frisch bereitet werden; Lösungen, welche mehr als einige Tage alt sind, sollen nicht verwendet werden.

Ausführung: Ein kleiner Teil der auf Eisen zu untersuchenden neutralen Lösung wird in einen 0,5 ccm fassenden Porzellanmikrotiegel gebracht und mit 0,1 ccm salzsaurer Paraphenetidinlösung, einem Tropfen α,α'-Dipyridyllösung und 0,1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Die Reagenzien werden sorgfältig mit Mikropipetten eingemessen. Je nachdem, wieviel Eisen die Probe enthält und ob das Eisen in der Ferro- oder Ferri-Form vorliegt, färbt sich die Probe entweder sofort oder auf dem Wasserbad nach 1 bis 5 Minuten rot. Eine Vergleichsprobe bleibt unter den gleichen Bedingungen farblos oder färbt sich nur ganz schwach rosa.

Wir bestimmten die Empfindlichkeit der Reaktion auf folgende Weise: Eine wäßrige Lösung von *Mohr*schem Salz $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, welche in 1 ccm 1 γ Ferro-Ion enthielt, wurde zehnfach bzw. hundertfach verdünnt. Wir erhielten mit diesen Lösungen nach obigen Arbeitsvorschriften unter Heranziehung von Vergleichsproben folgende Ergebnisse:

a) 0,1 ccm Eisensalzlösung (0,1 γ Ferro-Ion) + 1 Tropfen Reagens 3 + 0,1 ccm Reagens 1 + 0,1 ccm Reagens 2 + 0,1 ccm Wasser färbt sich rosa. Bei Wasserbadtemperatur verstärkt sich die Farbe allmählich, während die Vergleichsprobe farblos bleibt.

b) 0,1 ccm Eisensalzlösung (0,01 γ Ferro-Ion), mit den unter a) genannten Reagenzien versetzt, färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 2 Minuten rot; die Vergleichsprobe bleibt farblos.

c) 0,1 ccm Eisensalzlösung (0,001 γ Ferro-Ion), mit den unter a) genannten Reagenzien versetzt, färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 5 Minuten blaßrosa, während die Vergleichsprobe kaum merklich rosa wird.

Der geringe Unterschied der Farbintensität zwischen stark verdünnter Ferrosalzlösung und der Vergleichsprobe war bei zahlreichen Versuchen immer gleich deutlich wahrnehmbar. Nach den obigen Versuchen kommen diesem Eisennachweis folgende Empfindlichkeitsdaten zu:

Erfassungsgrenze: 0,001 γ Ferro-Ion,
Grenzkonzentration: 1 : 500 000 000.

Es muß noch bemerkt werden, daß wegen der Empfindlichkeit der Reaktion sehr sorgfältig auf Eisenfreiheit aller Reagenzien geachtet werden muß. Das salzsaure Paraphenetidin z. B. mußte zweimal aus Alkohol umkristallisiert werden. Auch das Email der Porzellantiegel gibt oft Eisenspuren ab; dies konnte in manchen Fällen trotz peinlichster Reinigung nicht verhindert werden. Solche Tiegel dürfen selbstverständlich nicht gebraucht werden.

Unsere Erfahrungen zeigten, daß die meisten „pro analysi"-Präparate geringe Eisenspuren enthalten; deshalb stößt die Feststellung der Grenzverhältnisse, bei welchen Eisen neben verschiedenen Kationen und Anionen mit Hilfe dieser sehr empfindlichen Reaktion nachgewiesen werden kann, auf große Schwierigkeiten. Unsere Untersuchungen in dieser Richtung werden in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden.

Zusammenfassung.

Eine Reaktion des Eisens mit Wasserstoffsuperoxyd und Paraphenetidin wird beschrieben, bei der das Eisen als α,α'-Dipyridylkomplex durch seine katalytische Wirkung kenntlich gemacht wird. Die Erfassungsgrenze ist 0,001 γ Ferro-Ion, die Grenzkonzentration 1 : 500 000 000.

Summary.

A reaction which iron gives with hydrogen peroxide and para-phenetidine, is described. Thereby, iron in form of the α,α'-dipyridyl complex is recognised by its catalytic effect. The limit of identification is 0,001 γ of ferrous ion, the limit of concentration 1 : 500 000 000.

Résumé.

Les auteurs décrivent une réaction du fer avec le peroxyde d'hydrogène et la paraphénétidine, où l'on peut déceler le fer comme combinaison complexe d'α,α'-dipiridyle grâce à son action catalytique. On peut déceler 0,001 γ de ionène ferreux. Concentration limite 1 : 500 000 000.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien XVI,
Vorstand: Prof. Dr. *F. Feigl.*

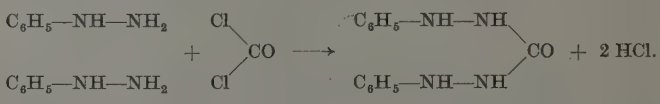
Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von Phosgen.

Von

V. Anger und S. Wang.

(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Mit Rücksicht darauf, daß Phosgen eine unerwünschte Beimengung von für medizinische Zwecke verwendetem Chloroform (Narkosechloroform) darstellt und auch in nicht genügend gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff von der technischen Herstellung herrührend enthalten sein kann, erschien es wünschenswert, einen leicht durchführbaren Nachweis für Phosgen ausfindig zu machen. Einen Hinweis dafür bot die bekannte Umsetzung von Phosgen mit Aryl- und Alkylhydrazinen zu Carbaziden;[1] beispielsweise entsteht aus Phosgen und Phenylhydrazin in indifferenten organischen Lösungsmitteln das Diphenylcarbazid gemäß:



Die Auswertung der obenstehenden Umsetzung zum Nachweis von Hydrazinen führt nicht zum Ziel;[2] hingegen lassen sich nach unseren Beobachtungen schon kleine Phosgenmengen durch Umsetzung mit Phenylhydrazin in Diphenylcarbazid überführen. Die letztgenannte Verbindung liefert nach *P. Cazeneuve*[3] mit Kupfersalzen intensiv violette Verbindungen, durch die sich schon ganz kleine Mengen von Diphenylcarbazid nachweisen lassen.

Mit Rücksicht darauf, daß freies Phenylhydrazin nicht gut haltbar ist, untersuchten wir eine Reihe von Salzen des Hydrazins im Hinblick auf ihre Umsetzbarkeit mit Phosgen. Salze des Phenylhydrazins mit starken Säuren, etwa das Chlorhydrat, eignen sich nicht zur Umsetzung; hingegen erwies sich das zimtsaure Salz als sehr brauchbar, da es sich

[1] *G. Heller*: Liebigs Ann. **263**, 277 (1871).
[2] Nach Privatmitteilung von Prof. Dr. *F. Feigl.*
[3] *P. Cazeneuve*: Bull. Soc. chim. France (3), **23**, 701 (1900).

mit Phosgen in beliebigen organischen Lösungsmitteln zu Diphenylcarbazid umsetzt.

Ausführung: In einem Mikrotiegel wird ein Tropfen der zu prüfenden Lösung mit einem Körnchen zimtsauren Phenylhydrazins versetzt und nach 5 Minuten Stehen ein Tropfen Kupfersulfatlösung zugegeben. Bei Anwesenheit von Phosgen entsteht je nach dessen Menge eine Rotviolett- bis Rosafärbung.

Man kann auch Tüpfelpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 598g) mit 1%iger Kupfersulfatlösung imprägnieren und nach dem Trocknen vor Anstellung der Probe festes zimtsaures Phenylhydrazin einreiben. Wird auf dieses Reagenspapier ein Tropfen der Probelösung gebracht und nach Verdunsten des Lösungsmittels mit einem Tropfen Wasser angetüpfelt, so entsteht bei Anwesenheit von Phosgen ein rotvioletter Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ Phosgen.
Grenzkonzentration: 1:50000.
Reagenzien: 1. Zimtsaures Phenylhydrazin.
2. 1%ige Kupfersulfatlösung.

Zimtsaures Phenylhydrazin läßt sich in einfacher Weise durch Zusammenbringen benzolischer Lösungen von Phenylhydrazin und Zimtsäure durch Auskristallisieren herstellen.[1] Das Salz ist in verschlossenen Gefäßen gut haltbar.

Mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Reaktion wurden käufliches Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff verschiedener Provenienz untersucht. Es zeigte sich, daß Narkosechloroform im Gegensatz zu technischem Chloroform nur eine ganz geringfügige Rosafärbung zeigt; dieselben Befunde ergab die Überprüfung von reinstem und technischem Tetrachlorkohlenstoff. Es kann demnach die vorstehende Reaktion auf Phosgen zur Reinheitsprüfung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden.

Zusammenfassung.

Phosgen läßt sich durch Umsetzung mit zimtsaurem Phenylhydrazin in Diphenylcarbazid überführen und dieses durch die Bildung rotvioletter Kupfersalze erkennen. Sämtliche Umsetzungen können als Tüpfelreaktionen mit einer Erfassungsgrenze von 0,5 γ $COCl_2$ ausgeführt werden. Der neue $COCl_2$-Nachweis ist zur Reinheitsprüfung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff geeignet.

Summary.

Phosgen can be converted to diphenyl carbazide by reacting with phenyl hydrazine cinnamate. The diphenyl carbazide formed gives red violet copper

[1] *C. Liebermann*: Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 1106 (1891).

salts and can thus be recognised. It is possible to perform all these reactions as spot tests, the limit of identification being 0,5 γ $COCl_2$. This new method of detecting $COCl_2$ can be successfully applied for testing chloroform and carbon tetrachloride for purity.

Résumé.

Le phosgène, en additionnant de la phényl-hydrazine cinnamique, peut être changé en diphényl-carbazide, qu'on peut déceler par la formation de sels de cuivre violets. Toutes ces réactions peuvent être exécutées comme réactions de taches, permettant de déceler 0,5 γ de $COCl_2$. On peut utiliser cette nouvelle réaction pour l'analyse du chloroforme et du tétrachlorure de carbone quant à leur pureté.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Cluj.

Über eine neue mikrochemische Schnellbestimmungsmethode für Antimon.

Von

G. Spacu und **A. Pop.**

(Eingegangen am 10. November 1937.)

Vor kurzem haben wir in einer Arbeit[1] über verschiedene neue Komplexverbindungen der Tetrathioantimonsäure auch das gelbe Chromamminsalz $[SbS_4][Cr\,en_3]\cdot 2\,H_2O$ (en = Äthylendiamin) beschrieben. Dieses Salz ist luftbeständig und in Wasser praktisch unlöslich. Diese Eigenschaften ermöglichen es, eine Mikromethode zur Bestimmung von Antimon auszuarbeiten, da sowohl die Sulfide als auch andere Verbindungen dieses Elementes durch Kochen mit wäßriger Lösung von Natriumsulfid, die etwas Natriumpolysulfid enthält, leicht und quantitativ in lösliches $Na_3[SbS_4]$ übergeführt werden können, woran sich dann die quantitative Abscheidung als $[Cr\,en_3][SbS_4]$ anschließen läßt. Als Fällungsreagens verwenden wir hierbei die im folgenden kurz „Chromienchlorid" genannte Verbindung $[Cr\,en_3]Cl_3\cdot 3^1/_2\,H_2O$. Diese Verbindung kann sehr leicht nach den Angaben von *P. Pfeiffer*[2] (s. S. 28) dargestellt werden.

Ausführung: Das Antimon wird nach einer der klassischen Methoden zunächst als Sulfid gefällt. Dieses wird durch ein quantitatives Filter filtriert, gewaschen und durch Übergießen mit heißer verdünnter Natriumsulfidlösung auf dem Filter gelöst. Ein Überschuß an Natriumsulfid ist hierbei zu vermeiden. Die so erhaltene Lösung versetzt man mit einem Tropfen gelber Natriumpolysulfidlösung und kocht sie 5 Minuten lang, damit sich quantitativ $[SbS_4]'''$-Ion bilde. Diese Lösung, welche nicht mehr als 20 bis 25 ccm betragen soll, läßt man auf 70 bis 80° erkalten und fügt einige Kristalle Chromienchlorid zu. Während der Abkühlung auf Zimmertemperatur scheiden sich schöne, seidenglänzende, goldgelbe Kristalle aus, die nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden durch einen gewogenen Mikro-

[1] *G. Spacu* und *A. Pop*: Bulletin de la Soc. Science Cluj 8, 621 (1937).
[2] *P. Pfeiffer*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4277 (1904).

filtertiegel (mit Alkohol und Äther gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet) abfiltriert werden. Der kristallinische Niederschlag wird im Tiegel mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser gut gewaschen, dann wird durch 6- bis 7maliges Waschen mit je 2 ccm 96%igem Alkohol erst das Wasser und dann durch 4- bis 5maliges Nachspülen mit je 2 ccm Äther der Alkohol entfernt. Nach 20 bis 25 Minuten langem Verweilen im Vakuumexsikkator wird schließlich gewogen. Aus dem Gewicht des gewogenen $[SbS_4][Cr\,en_3] \cdot 2\,H_2O$ ist das Antimon nach folgender Formel zu berechnen:

$$Sb\,\% = \frac{F \times a \times 100}{S},$$

wobei a die Auswaage, S die Einwaage, $F = 0{,}23494$, der Logarithmus des Faktors = 1,37095 ist.

In der folgenden Tabelle sind einige Analysen einer Brechweinsteinlösung, welche 0,5559 g $C_4O_6H_4 \cdot SbO \cdot {}^1/_2\,H_2O$ im Liter enthält, angegeben.

Tabelle I.

Angewendet		Auswaage mg	Sb %		Differenz %	Sb mg		Differenz mg
Vol. der Lösung ccm	Brechweinstein mg		Gefunden	Theoretisch		Gefunden	Theoretisch	
10	5,559	8,635	36,50	36,48	+ 0,02	2,029	2,028	+ 0,001
10	5,559	8,660	36,62	36,48	+ 0,14	2,035	2,028	+ 0,007
10	5,559	8,625	36,43	36,48	— 0,05	2,025	2,028	— 0,003
10	5,559	8,640	36,51	36,48	+ 0,03	2,030	2,028	+ 0,002
10	5,559	8,630	36,47	36,48	— 0,01	2,027	2,028	— 0,001
10	5,559	8,635	36,49	36,48	+ 0,01	2,029	2,028	+ 0,001
10	5,559	8,640	36,51	36,48	+ 0,03	2,030	2,028	+ 0,002
10	5,559	8,630	36,47	36,48	— 0,01	2,027	2,028	— 0,001
5	2,779	4,340	36,68	36,48	+ 0,20	1,020	1,014	+ 0,006
5	2,779	4,335	36,64	36,48	+ 0,16	1,018	1,014	+ 0,004
5	2,779	4,335	36,64	36,48	+ 0,16	1,018	1,014	+ 0,004
5	2,779	4,325	36,56	36,48	+ 0,08	1,016	1,014	+ 0,002
5	2,779	4,305	36,39	36,48	— 0,09	1,011	1,014	— 0,003
5	2,779	4,310	36,43	36,48	— 0,05	1,013	1,014	— 0,001
5	2,779	4,325	36,56	36,48	+ 0,08	1,016	1,014	+ 0,002
5	2,779	4,335	36,64	36,48	+ 0,16	1,019	1,014	+ 0,005

Wie die Tabelle zeigt, sind die Resultate dieser Methode sehr befriedigend. Der Umrechnungsfaktor ist günstig und die Arbeitsweise einfach. Sie ermöglicht in höchstens 3 Stunden eine sehr genaue Bestimmung (bis zu 0,5 mg) von Antimon in wäßrigen Lösungen.

Darstellung[1] *von Chromienchlorid:* 8 g feingepulverter, bei 100° vorsichtig getrockneter Chromalaun werden mit 6 g Äthylendiaminmonohydrat

[1] *P. Pfeiffer*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4277 (1904).

in einem Kölbchen, welches mit einem Luftkühler versehen ist, versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei entsteht ein gelbroter Körper, der mit wenig Wasser zu einem Brei verrieben wird. Das gebildete Luteosalz geht dadurch in Lösung und die rote Verbindung $[Cr_4(OH)_6en_6](SO_4)_3$ bleibt zurück. Die filtrierte Lösung wird mit Ammoniumchlorid versetzt, wobei sich das Reagens $[Cr\,en_3]Cl_3 \cdot 3^1/_2\,H_2O$ ausscheidet. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser wird das Reagens ganz rein erhalten.

Zusammenfassung.

Antimon(III)- und Antimon(V)-Verbindungen lassen sich nach Überführung in $Na_3[SbS_4]$ durch Fällung mit $[Cr\,en_3]Cl_3 \cdot 3^1/_2\,H_2O$ als $[Cr\,en_3]\,[SbS_4] \cdot 2\,H_2O$ quantitativ bestimmen. Es wird eine Arbeitsvorschrift angegeben, die es gestattet, in 5 bis 10 ccm Lösung 1 bis 2 mg Sb mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Summary.

After being converted to $Na_3[SbS_4]$, antimony(III) and antimony(V) compounds can be determined quantitatively by means of $[Cr\,en_3]Cl_3 \cdot 3^1/_2\,H_2O$ which gives a precipitate of the formula $[Cr\,en_3][SbS_4] \cdot 2\,H_2O$. Directions are given for a technique which allows to determine in 5–10 cc. of solution, 1–2 mg. Sb with sufficient accuracy.

Résumé.

On peut doser quantitativement des combinaisons d'antimoine(III) et d'antimoine(V), après les avoir transformé par précipitation avec $[Cr\,en_3]Cl_3 \cdot 3^1/_2\,H_2O$ en $[Cr\,en_3][SbS_4] \cdot 2\,H_2O$. L'auteur indique une méthode d'analyse, permettant de doser avec une exactitude suffisante 1—2 mg de Sb dans 5—10 ccm de solution.

Rouen, Ecole des Sciences, Laboratoire de Chimie.

Recherche microchimique de l'or sans réactif.

Par

Cl. Duval et P. Fauconnier.

(Eingegangen am 17. November 1937.)

On sait déjà reconnaître l'or, à la goutte, grâce à la coloration violette donnée avec la diméthylaminobenzylidène rhodanine (sensibilité absolue: 0,1 γ).[1] La réaction est commune au palladium, au platine, à l'argent, au mercure et au cuivre monovalents. D'autre part, la benzidine est oxydée par les sels auriques et donne du bleu de benzidine,[2] réaction commune à un grand nombre de substances oxydantes, quoique très sensible (0,02 γ).

Nous avons recherché l'or par un procédé simple qui se montre sensible et caractéristique. Il est basé sur la facile décomposition par la chaleur de tous les dérivés de l'or. La technique nous a été suggérée par la vue de certains porte-plumes, en vente, notamment, sur les plages. Ces objets présentent en leur milieu une petite loupe de verre ovoïde ou sphérique de 5 mm. de diamètre environ, au centre de laquelle on peut voir quatre paysages très agrandis.

On étire un tube de verre en forme de compte-gouttes (et on l'étalonne si l'on veut faire des déterminations quantitatives); puis, le caoutchouc étant en place, on prélève une goutte de la solution à essayer qui peut avoir toute réaction même très fortement régale. Il est plus facile de prélever une certaine quantité et de ne laisser qu'une goutte. En appuyant sur le caoutchouc, on s'arrange pour que celle-ci soit presque placée à l'extrémité du capillaire. En maintenant le tube horizontalement, on évapore la goutte très lentement au dessus de la flamme du microbrûleur.

On enlève alors le caoutchouc et chauffe plus fortement de manière à fondre la pointe du compte-gouttes. En le tournant judicieusement dans la flamme, on arrive aisément à enrober la particule d'or dans une petite boule de verre jouant le rôle de loupe sphérique.

[1] *H. Holzer*: Mikrochemie **8**, 275 (1930). — *F. Feigl, P. Krumholz* et *E. Rajmann*: Mikrochemie **9**, 165 (1931). — Voir aussi. *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2ème Edition, Leipzig 1935, page 196.

[2] *N. A. Tananaeff* et *K. A. Dolgow*: Chem. Ztrbl. **1930 I**, 2130.

Jusqu'à la teneur d'un γ par goutte de 0,050 ccm on observe très nettement une paillette de couleur dorée.

Depuis cette teneur jusqu'à 0,05 γ par goutte de 0,050 ccm. l'or se dissémine et l'on observe un filet rose. Dans ces conditions, il faut munir la main qui tient le tube, d'un gant ou d'un papier noir, sinon, la couleur rose des doigts donne un reflet dans la loupe de verre qui pourrait induire une erreur.

Au dessous de 0,05 γ, la coloration rose est douteuse; on peut examiner la boule avec une loupe (donc, le dépôt d'or avec une sorte de microscope) afin d'augmenter la sensibilité. Nous considérons 0,05 γ comme limite pour la sensibilité absolue.

L'opération dure 6 minutes.

Le cristal et les verres de couleur doivent être écartés. Le verre blanc ordinaire et le verre Pyrex conviennent très bien. Les verres que nous avons utilisés ne contenaient pas d'or décelable au spectrographe. L'opérateur ne doit pas porter de bijoux ni de montures de lunettes en or en raison de la grande sensibilité de la réaction.

Tous les cations communs, puis le thallium, les métaux des terres cériques, ceux de la mine du platine, le titane, le glucinium, le scandium, le vanadium, le colombium, le tungstène, le molybdène, l'uranium, le sélénium et le tellure ont été essayés de la même façon. Les essais avec le rhénium, l'yttrium et les terres yttriques n'ont pu être effectués faute de matière première. Quelques solides jaunes comme les chromates, le sulfure de cadmium et l'or mussif n'interfèrent pas. Seul, le cuivre, en solution d'au moins 1,4 g de $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ par litre donne une paillette qui pourrait être confondue avec celle de l'or malgré son aspect plus pâle. (On sait que cette propriété est mise à profit pour remplacer le métal dans la décoration de la porcelaine.) Pour lever le doute, il suffit de diluer la liqueur à analyser; le cuivre donne alors des grains verts disséminés, jamais disposés en filet et qui tranchent sur les paillettes ou le filet rose de l'or. L'aspect des deux métaux dans la loupe de verre peut donc convenir pour l'analyse de leurs alliages binaires.

La méthode convient aussi très bien pour les solutions colloïdales d'or, pour les bains de virage-fixage photographiques, pour la recherche de l'or monovalent dans ses composés insolubles. Voici encore un exemple d'application:

L'un de nous[1] a décrit une méthode permettant de déterminer la structure d'un complexe électrolyte en utilisant la migration d'ions dans un tube à robinets. Entre autres complexes, nous avons étudié le chlorure double d'or et de nitrosyle formulé jusqu'ici $Cl_3Au \cdot ClNO$ et qui se forme

[1] *Cl. Duval*: Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 2175 (1935); Documentation scientifique **35**, 145 (1935). Contribution à l'étude des complexes. Mémoire déposé le 1 Novembre 1936 pour le prix du Comité des Industries chimiques.

au cours de l'attaque régale de l'or dans certaines conditions. Placé dans l'un de nos tubes, en solution aqueuse concentrée (courant 20 mA, différence de potentiel: 110 V.), ce corps a donné la totalité de l'or et du chlore dans la branche anodique, l'acide azoteux dans la branche cathodique. Tous les essais sont faits rapidement à la touche. Le corps étudié a donc la formule de l'aurichlorure de nitrosyle $[AuCl_4]NO$.

Résumé.

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode pour la recherche de l'or, en concentrant une solution d'or par vaporisation dans une tube capillaire, en chauffant le résidu et en l'enrobant dans le verre. Ainsi se forme une paillette d'or nettement visible, le verre fonctionnant comme loupe. On peut déceler 1 γ d'or dans 0,05 ccm. Quand la quantité d'or est encore plus petite, l'or en solution colloïdale forme un filet rose qui, sur un fond obscur, permet de déceler 0,05 γ d'or dans une goutte. On peut éviter de confondre l'or avec le cuivre, le seul métal, réagissant de même manière, en diluant la prise d'essai en solution. Les auteurs citent plusieurs exemples pour l'application de cette méthode.

Zusammenfassung.

Es wird ein neuer Goldnachweis ohne Reagenszusatz beschrieben, der darauf beruht, daß eine Goldlösung in einer Kapillare eingedampft, erhitzt und im Glas eingeschmolzen wird. Dadurch entsteht ein Goldflitterchen, das durch die Lupenwirkung des umhüllenden Glases deutlich sichtbar gemacht wird. Erfassungsgrenze: 1 γ Gold in 0,05 ccm. Bei kleineren Goldmengen entsteht ein rosa Faden von kolloid gelöstem Gold, der gegen einen dunklen Hintergrund noch den Nachweis von 0,05 γ Au im Tropfen ermöglicht. Der Nachweis ist in beliebig sauren Lösungen durchführbar. Eine Verwechslung mit Kupfer, dem einzigen ähnlich reagierenden Metall, läßt sich durch Verdünnung der Probelösung umgehen. Einige Anwendungen des Verfahrens werden beschrieben.

Summary.

A new method of detecting gold without adding reagents is described. Its chief features consist in evaporating a gold salt solution in a capillary tube, and heating the residue strongly enough to be embedded in molten glass. The gold spangle thus formed is rendered visible by the magnifying effect of the glass which wraps it. Limit of identification: 1 γ gold in 0,05 cc. If smaller amounts of gold are present, a colloidal solution of gold in glass, forming a pink thread, is obtained. As little as 0,05 γ Au in one drop can be detected by viewing this thread against a dark background. The test may be carried out in solutions of whatever acidity. A mistake caused by copper, the only metal reacting in a similar way, can be overcome by diluting the solution tested. Some applications of the method are described.

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel, Wien, Vorstand: Prof. Dr. *E. Beutel.*

Der Nachweis organischer Farbstoffe durch Mikrosublimation. I.

Allgemeiner Teil.

Von

A. Kutzelnigg.

(Eingegangen am 20. November 1937.)

Die Mikrosublimation erweist sich immer mehr als wertvolles analytisches Hilfsmittel. Untersuchungen von *R. Kempf*,[1] *R. Eder* und *W. Haas*,[2] *K. Kürschner*[3] und anderen haben ihre vielseitige Anwendbarkeit gezeigt.

Die lange bekannte Eigenschaft des Indigos[4], ein charakteristisches Sublimat zu liefern, legte den Gedanken nahe, das Mikrosublimationsverfahren auch auf andere Farbstoffe auszudehnen und es ergab sich in der Tat, daß zahlreiche, namentlich wasserunlösliche organische Farbstoffe durch Sublimation nachweisbar sind.[5] Im folgenden soll zunächst die angewendete *Versuchstechnik* geschildert werden.

Die Untersuchung sollte vor allem praktischen Zwecken dienen. Daher war besonders darauf Bedacht zu nehmen, daß das neue Nachweisverfahren auch mit einfachen Hilfsmitteln ausführbar sei und rasch zum Ziel führe. Als „Sublimationsapparat" wurde, wie von *F. Emich*[6] empfohlen, ein Aluminiumblock verwendet, der eine Bohrung für ein Thermometer besaß und bis auf 210° durch ein Mikroflämmchen, auf höhere Temperatur durch einen Teclubrenner erhitzt wurde. Die Abmessungen waren: 87 × 50 × 54 mm (identisch mit der in der quantitativen anorganischen Mikroanalyse verwendeten Trockenvorrichtung nach *A. A. Benedetti-Pichler*;[7] ebensogut könnte der in der organischen

[1] *R. Kempf*: Ztschr. analyt. Chem. **62**, 284 (1923).

[2] *R. Eder* und *W. Haas*: Mikrochemie, *Emich*-Festschrift **43** (1930).

[3] *K. Kürschner*: Mikrochemie **3**, 1 (1925).

[4] *H. Behrens*: Chem.-Ztg. **26**, 1155 (1902). — *F. Rathgen*: Chem.-Ztg. **45**, 1102 (1921).

[5] *A. Kutzelnigg*: Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 345 (1937).

[6] *F. Emich*: Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., München. 1931. S. 122.

[7] *F. Emich*: Ebenda, S. 66. — *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift 6 (1929).

Mikroanalyse übliche Regenerierungsblock nach *F. Pregl*[1] benutzt werden). Zur Aufnahme der Farbstoffpulver oder kleiner Druckproben dienten Objektträger mit flacher Höhlung, wie solche z. B. von C. Reichert, Wien, geliefert werden. Größere Druckproben wurden auch unmittelbar auf den Heizblock gelegt, in diesem Falle aber nicht mit einem Deckglas, sondern mit einem gewöhnlichen Objektträger bedeckt, nachdem man zuvor die Feuchtigkeit abdampfen ließ. In dieser Weise war es möglich, Briefmarken, Ansichtskarten und Drucke aller Art ohne Beschädigung zu untersuchen.

Im allgemeinen wurde bei 210° gearbeitet. (Diese Temperatur stellte sich unter den angegebenen Bedingungen von selbst als Höchstwert ein, sodaß eine Regulierung kaum erforderlich war.) Entstand bei 210° auch nach mehreren Stunden kein Sublimat, so wurde die Temperatur auf 300° gesteigert. Von der Anwendung noch höherer Temperaturen wurde abgesehen, da sie verschiedene Unannehmlichkeiten mit sich bringen würde.

Einzelne der untersuchten Farbstoffe sind bei den genannten Temperaturen bereits geschmolzen, so daß man in diesen Fällen richtiger von einer Destillation sprechen müßte.

Meist sublimierten in 5 bis 15 Minuten für die Erkennung des Farbstoffes hinreichende Mengen über. Die das Sublimat tragenden Deckgläschen sind zugleich für Vergleichszwecke geeignete Dauerpräparate. (Beschriftung mit Tinte).

Stehen für die Mikrosublimation besonders gebaute Vorrichtungen[2] zur Verfügung, z. B. der Apparat von *R. Kempf*,[3] so wird man sich ihrer selbstverständlich mit Vorteil bedienen.

Das Versuchsmaterial wurde, soweit die Farbstoffe selbst nicht vorlagen, hauptsächlich der Musterkarte 755 Dd der IG, „Lackfarbstoffe" (Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck, Irisdrucke in Steindruck ausgeführt), entnommen, zum Teil auch den Proben bei *H. Wagner*, Die Körperfarben, Stuttgart 1928 (Farblacke für Tapeten, S. 400, für Ölanstriche, S. 448).

Die zunächst empirisch geführte Untersuchung ergab bald gewisse Regeln, nach welchen vorausgesagt werden konnte, ob ein bestimmter Farbstoff bekannter Zusammensetzung sublimieren würde oder nicht. Es zeigte sich nämlich, daß ein Sublimat unter den gewählten Arbeitsbedingungen nicht erhalten wird: 1. wenn der Farbstoff eine Sulfogruppe enthält (dadurch wird die Zahl der in Betracht kommenden Farbstoffe

---

[1] *F. Pregl*: Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., Berlin 1930, S. 76.

[2] Vgl. den Beitrag von *F. Emich* im Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie, II. Bd., 2. Hälfte. 1925.

[3] *J. Houben*: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Leipzig 1925. I. Bd., S. 663; Ztschr. analyt. Chem. **62**, 284 (1923).

bereits erheblich eingeschränkt, namentlich fällt die große Gruppe der wasserlöslichen Azofarbstoffe von vornherein weg); 2. wenn der Farbstoff mit gewissen Metallverbindungen verlackt ist (dadurch fällt neben anderen Farbstoffen auch die Gruppe der Beizenfarbstoffe weg, obwohl z. B. das Alizarin selbst sublimiert); 3. wenn der an sich sublimierbare Farbstoff an Tannin, Katanol, Tamol oder Phosphorwolframat gebunden ist.

Die „drückende" Wirkung der Sulfogruppe wurde bereits von *Yun-Hua Li* und *Chün Shih*[1] beobachtet, die bei einer Untersuchung über „Farbige Dämpfe aus synthetischen Farbstoffen" folgende Ergebnisse erhielten: Alle basischen oder spritlöslichen Farbstoffe, welche NH_2-Gruppen oder substituierte NH_2-Gruppen, aber keine SO_3H-Gruppen enthalten, sind flüchtig und bilden farbige Dämpfe. Farbstoffe, die SO_3H-Gruppen in Form von Na-Salz enthalten, bilden keine farbigen Dämpfe. Alle Nitrofarbstoffe oder Nitroverbindungen, die keine SO_3H-Gruppen enthalten, sind flüchtig und bilden farbige Dämpfe.

Die qualitative Analyse organischer Farbstoffe ist bekanntlich im allgemeinen recht zeitraubend und ergibt oft nur die Farbstoffgruppe, nicht aber den Einzelfarbstoff, die Handelsmarke.[2] Erst kürzlich wies *H. Wagner* auf die Schwierigkeit hin, die die Erkennung organischer Pigmente bereitet.[3] Als Mindestsubstanzmenge gelten 0,1 g Farbstoff oder 3 cm^2 Druck.[4] Die Mikrosublimation ermöglicht dagegen in günstigen Fällen den Nachweis einer bestimmten Handelssorte mit geringem Zeitaufwand (10 Minuten), wenn auch nur ein Bruchteil eines Milligramms oder ein Quadratmillimeter des Druckes vorliegt. Ferner ist der Nachweis der Bestandteile eines Gemisches nebeneinander ohne weiteres möglich. Chemisch nahe verwandte Stoffe können durch das charakteristische Aussehen des Sublimats einwandfrei unterschieden werden.

Dadurch ergeben sich unter anderem auch Anwendungsmöglichkeiten für das neue Verfahren auf dem Gebiete der Gemäldeuntersuchung. Beispielsweise ist der naturwissenschaftliche Beweis für die Unechtheit eines Bildes dann erbracht, wenn etwa ein Farbstoff angetroffen wird, der zur angeblichen Entstehungszeit noch nicht bekannt sein konnte. Die (sublimierbaren) Hansagelbsorten wurden als sehr lichtbeständig für die Zwecke der Kunstmalerei von verschiedenen Seiten empfohlen.[5] Hansagelb ist

[1] *Yun-Hua Li* und *Chün Shih*: Journ. Chin. chem. Soc. **2**, 205 (1935).

[2] Vgl. z. B. die Farbstofftabellen von *A. Green*: *Berl-Lunge*, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., 5. Bd., 1934, insbesondere Tabelle 41, Analysengang für Lack- und Pigmentfarbstoffe, S. 1389 oder *E. Zühlke*: Analyse von Färbungen. Leipzig. 1937.

[3] *H. Wagner*: Chem.-Ztg. **61**, 485 (1937).

[4] *C. A. Curtis*: Künstliche organische Pigmentfarben, Berlin. 1929. S. 161.

[5] *Wilhelm Ostwald*: Die Maltechnik, Leipzig. 1930. S. 63. — *H. Hebberling*: Technische Mitteilungen für Malerei **45**, 237 (1929). — *H. Wagner*: Die Körperfarben, Stuttgart. 1928. S. 443.

seit 1910 im Handel. Wird es daher in einem Gemälde nachgewiesen, so kann dieses nicht vor dem Jahre 1910 entstanden sein.

Von größerer praktischer Bedeutung könnte die Identifizierung von Druckfarbstoffen für die Kriminalistik werden.

Zusammenfassung.

Organische Pigmentfarbstoffe können in vielen Fällen durch kurzes Erhitzen auf 210—300° in einer Sublimationskammer (Objektträger mit flacher Höhlung und Deckgläschen, Aluminiumblock) und mikroskopische Beobachtung des entstehenden Sublimats identifiziert werden. Farbstoffe, die Sulfogruppen enthalten, die mit Metallverbindungen verlackt sind oder an Tannin, Katanol, Tamol oder Phosphorwolframat gebunden sind, sublimieren im allgemeinen nicht.

Summary.

Organic pigment dyestuffs can be identified, in many cases, by short heating to 210—300°, in a sublimation chamber, and microscopic observation of the sublimate formed. The chamber consists of an object glass with a shallow groove, covered by a cover slip and resting on an aluminium block. Such dyestuffs as contain sulpho groups, or have formed a laquer with metal compounds, or are linked with tannine, katanol, tamol, or phosphotungstate, do not sublimate, in general.

Résumé.

On peut souvent identifier des pigments organiques, en les chauffant brèvement jusqu'à 210—300° dans un sublimatoire (lame porte-object à cavité plate, lamelle couvre-objet, block d'aluminium) et en examinant avec le microscope le sublimé, qui se forme. Les pigments, possédant des sulfogroupes, formant des laques avec des combinaisons de métal et des pigments liés à l'acide tannique, au catanole, au tamole ou au phosphotungstate, ne subliment d'habitude pas.

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel, Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *E. Beutel.*

Der Nachweis organischer Farbstoffe durch Mikrosublimation. II.

Besonderer Teil.

Von

A. Kutzelnigg und **E. Franke.**

(Eingegangen am 20. November 1937.)

I. Wasserlösliche Farbstoffe.

In der vorhergehenden Mitteilung[1] wurde bereits auf die Grenzen hingewiesen, die der Farbstoffanalyse durch Mikrosublimation gesteckt sind. Da die meisten wasserlöslichen Farbstoffe ihre Löslichkeit einer Sulfogruppe verdanken, kann das Sublimationsverfahren im allgemeinen auf lösliche Farbstoffe nicht angewendet werden.

Gut sublimierbar ist das Auramin (Chlorhydrat), was aber für die Ausfärbung auf Baumwolle (Tannin-Brechweinsteinbeize) oder die mit Tamol NNO gefällte oder an Phosphorwolframsäure gebundene Druckfarbe („Fanalgelb") nicht mehr gilt und daher analytisch nicht ausgewertet werden kann.

Von einer größeren Anzahl untersuchter Farbstoffe sind nur noch das Indischgelb G und das Dianilgelb G als sublimierbar zu nennen (Abb. 1 und 2). Jenes enthält sechs verschiedene Verbindungen, darunter auch, was hier wesentlich sein dürfte, Dinitro- und Trinitrodiphenylamin.[2] Dieses enthält zwar den Rest der Primulinsulfosäure;[3] da aber zwei, deutlich verschiedene Sublimationsprodukte auftreten, liegt die Annahme nahe, daß es sich um sublimierbare Zersetzungsprodukte des Farbstoffes handelt. Im übrigen ist die Ähnlichkeit der auftretenden Kristallplättchen mit jenen der Hansagelbsorten bemerkenswert, die ebenso wie Dianilgelb Acetessigester als Kupplungskomponente enthalten.

Nicht sublimierbar (bei 210°) waren unter anderem: Chloramingelb, Metanilgelb O, Mikadogoldgelb, Naphtholgelb S, Primulin, Thioflavin, was im Einklang mit der Zusammensetzung dieser Farbstoffe steht.

[1] *A. Kutzelnigg*: Mikrochim. Acta **3**, 33 (1938).
[2] *G. Schultz*: Farbstofftabellen, 5. Aufl., Leipzig. 1914. Nr. 141.
[3] *G. Schultz*: l. c. Nr. 25.

II. Wasserunlösliche Farbstoffe.

1. Fettlösliche (spritlösliche) Farbstoffe.

Die sowohl in Fetten als in Alkohol löslichen Azofarbstoffe: Spritgelb (Amidoazobenzol), Spritorange, Sudan III, gehen bei 200° in Form von Tröpfchen über, die strahlig erstarren. Wieweit diese Beobachtung analytisch von Wert ist, wurde nicht untersucht.

2. Entwicklungsfarbstoffe.

Der erste Farbstoff dieser Art, das Pararot oder Paranitranilinrot ist gut von der Faser weg sublimierbar. Er spielt auch als Pigment (Autolrot BL) eine Rolle und soll erst bei diesen behandelt werden (Abb. 20). Wieweit die heute so wichtigen Naphthol-AS-Farben dem Sublimationsverfahren zugänglich sind, kann vorläufig nicht beurteilt werden. Immerhin sei vermerkt, daß *E. Zühlke*[1] einige Naphthol-AS-Färbungen anführt, bei denen Sublimationserscheinungen beobachtet wurden (makroskopisch).

3. Pigmentfarbstoffe.

Die größte Bedeutung dürfte das Mikrosublimationsverfahren bei der Analyse organischer Pigmentfarben erlangen. Die hier gewonnenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Aufstellung zusammengestellt und durch die Abb. 3 bis 20 veranschaulicht. Es ist wohl kein Zufall, sondern dürfte auf den Zusammenhängen zwischen Farbe, Flüchtigkeit und chemischer Konstitution beruhen, daß diese Zusammenstellung nur gelbe und rote Farbstoffe enthält.

1. **Hansagelb 10 G.** Grünlichgelb.
Erfindungsjahr: 1910.
Konstitution: 2-Nitro-4-Chlor-Anilin → Acetessig-2-Chloranilid.
Schmelzpunkt: 255°.
Sublimationstemperatur:[2] 210°.
Kennzeichen: Trapeze, Dreiecke, meist mit abgestumpften Ecken, Sechsecke, kleine, schwach gefärbte Plättchen. Trapezwinkel: 59°. Pleochroismus: deutlich.
Literatur: DRP. 257488, *H. E. Fierz-David* und *E. Ziegler*, Helv. chim. Acta **11**, 776 (1928).
Abbildung 3.

2. **Hansagelb 5 G.** (Monolithgelb 5 G, Pigmentgelb 5 GL, Litholechtgelb 5 G.) Gelb.
Erfindungsjahr: 1910.
Konstitution: 2-Nitranilin → Acetessiganilid.
Schmelzpunkt: 201°.
Sublimationstemperatur:[2] 210°.
Kennzeichen: Langgestreckte Rhomben, auch gekrümmt, manchmal quergeteilt, verhältnismäßig groß. Pleochroismus: deutlich.
Literatur: wie 1.
Abbildung 4.

[1] *E. Zühlke*: Analyse von Färbungen, Leipzig. 1937. S. 38.
[2] D. h. die Versuchstemperatur.

3. **Hansagelb 5 G-transparent.** Gelb.

Sublimationstemperatur:[1] 210°.

Kennzeichen: Große, langgestreckte Rhomben mit treppenförmiger Querteilung. Rhombenwinkel: 67°. Pleochroismus: deutlich.

Literatur: „Lackfarbstoffe" Nr. 3. (Musterkarte der I. G. 755, Dd, Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck.)

Abbildung 5.

4. **Hansagelb 3 G.** (Pigmentgelb 3 GL.) Gelb.

Erfindungsjahr: 1910.

Konstitution: 2-Nitro-4-Chloranilin → Acetessiganilid.

Schmelzpunkt: 242°.

Sublimationstemperatur:[1] 210°.

Kennzeichen: Zu gestreckten und verzweigten Gebilden verwachsene kleine Rhomben und Stäbchen. Rhombenwinkel: 71°. Pleochroismus: deutlich.

Literatur: wie 1.

Abbildung 6.

5. **Hansagelb G.** (Hansagelb GA, Monolithgelb G, Pigmentgelb 4 GL.) Gelb.

Erfindungsjahr: 1910.

Konstitution: 3-Nitro-4-Tolidin → Acetessiganilid.

Schmelzpunkt: 256°.

Sublimationstemperatur:[1] 210°.

Kennzeichen: Gut ausgebildete kleine Rhomben und Stäbchen. Rhombenwinkel: 61°. Pleochroismus: deutlich.

Literatur: wie 1.

Abbildung 7.

6. **Hansagelb G-transparent.** Gelb.

Sublimationstemperatur:[1] 210°.

Kennzeichen: Ähnlich wie Nr. 5. Zwillingsbildung vorwiegend. Rhombenwinkel: 60°. Pleochroismus: deutlich.

Literatur: „Lackfarbstoffe", Nr. 6. (Musterkarte der I. G. 755 Dd, Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck.)

Abbildung 8.

7. **Hansagelb GGR extra.** Gelb.

Sublimationstemperatur:[1] 210°.

Kennzeichen: Ähnlich wie Nr. 5 und 6. Rhombenwinkel: 61°. Pleochroismus: deutlich.

Literatur: „Lackfarbstoffe" Nr. 7. (Musterkarte der I. G. 755 Dd, Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck.)

Abbildung 9.

8. **Hansagelb GR.** Kreßgelb.

Sublimationstemperatur:[1] 210°.

Kennzeichen: Sehr kleine Stäbchen und fast quadratische, diagonal gekreuzte Plättchen. Rhombenwinkel: 71°. Pleochroismus: deutlich.

Literatur: „Lackfarbstoffe" Nr. 9. (Musterkarte der I. G. 755 Dd, Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck.)

Abbildung 10.

[1] D. h. die Versuchstemperatur.

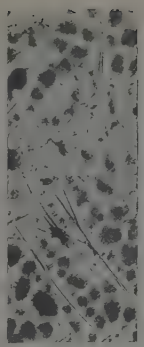


Abb. 1 (×158).
Indischgelb G.

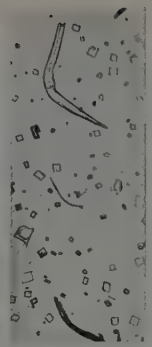


Abb. 2 (×158).
Dianilgelb G.

Abb. 3 (×158).
Hansagelb 10 G.

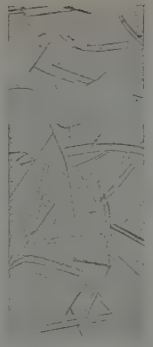


Abb. 4 (×158).
Hansagelb 5 G.

Abb. 5 (×158).
Hansagelb 5 G-transparent.

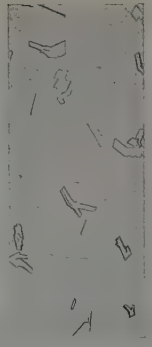


Abb. 6 (×158).
Hansagelb 3 G.

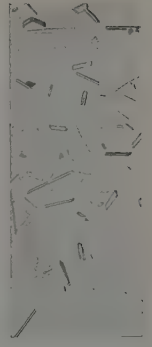


Abb. 7 (×158).
Hansagelb G.

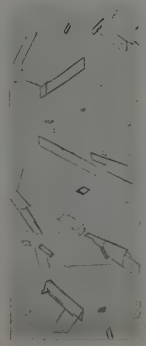


Abb. 8 (×158).
Hansagelb G-transparent.

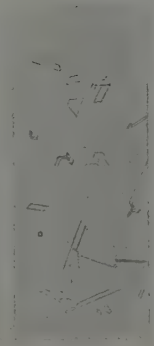


Abb. 9 (×158).
Hansagelb GGR extra.

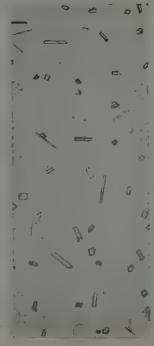


Abb. 10 (×158).
Hansagelb GR.

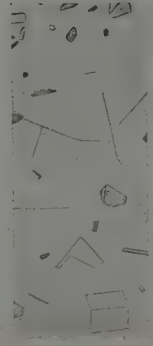


Abb. 11 (×158).
Hansagelb 3 R.

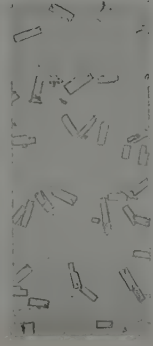


Abb. 12 (×158).
Litholechtgelb RN.

Abb. 13 (×158).
Heliocchtgelb 6 GL.

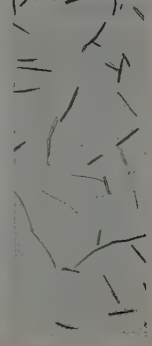


Abb. 14 (×158).
Litholechtorange RN.

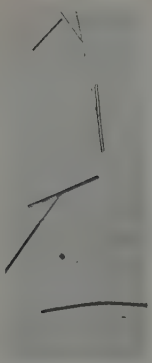


Abb. 15 (×158). Permanentrot R extra.

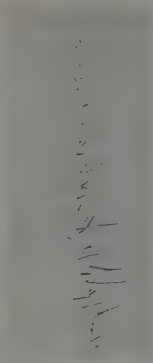


Abb. 16 (×56). Hansarot B.

Abb. 17 (×158). Hansarot B.

Abb. 18 (×158). Litholechtscharlach B.

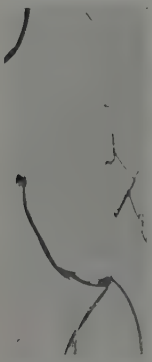


Abb. 19 (×158). Permanentrot FRL.

Abb. 20 (×158). Autolrot BL.

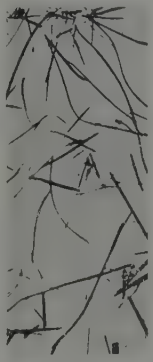


Abb. 21 (×56). Autolrot RLP.

Abb. 22 (×158). Unbekannter Farbstoff.

9. Hansagelb 3 R. Kreß.
Konstitution: 2,5-Dichloranilin → Phenylmethylpyrazolon.
Schmelzpunkt: 228°.
Sublimationstemperatur:[1] 210°.
Kennzeichen: Stark kreß gefärbte Stäbchen, auch Rhomben-Zwillinge und andere gut ausgebildete Kristallformen. Rhombenwinkel: 80°. Pleochroismus: deutlich.
Literatur: „Lackfarbstoffe" Nr. 10. (Musterkarte der I. G. 775 Dd, Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck.)
Abbildung 11.

10. Litholechtgelb RN. (Helioechtgelb R.) Gelb.
Sublimationstemperatur:[1] 300°.

[1] D. h. die Versuchstemperatur.

Kennzeichen: Rechtecke. Pleochroismus: nicht merklich.
Literatur: „Lackfarbstoffe" Nr. 8. (Musterkarte der I. G. 755 Dd, Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck.)
Abbildung 12.

11. **Helioechtgelb 6 GL.** (Helioechtgelb 3 GL.) Gelb.
Erfindungsjahr: 1909.
Konstitution: Benzoyl-1-Amino-Anthrachinon.
Sublimationstemperatur:[1] 300°.
Kennzeichen: Sattgelbe Nadeln, zum Teil bumerangförmig gebogen. Pleochroismus: nicht merklich.
Literatur: „Lackfarbstoffe" Nr. 63. (Musterkarte der I. G. 755 Dd, Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck.)
Abbildung 13.

12. **Litholechtorange RN.** (Permanentrot GG, Hansaorange R.) Kreß.
Erfindungsjahr: 1910.
Konstitution: 2,4-Dinitranilin → β-Naphthol.
Sublimationstemperatur:[1] 210°.
Kennzeichen: Dünne, hellkreß gefärbte Stäbchen, zum Teil gekrümmt. Pleochroismus: deutlich.
Literatur: *H. Wagner*: Die Körperfarben. Stuttgart. 1928. S. 268.
Abbildung 14.

13. **Permanentrot R extra.** (Helioechtscharlach AR.) Fast orange.
Erfindungsjahr: 1905.
Konstitution: 2-Chlor-4-Nitranilin → β-Naphthol.
Sublimationstemperatur:[1] 210°.
Kennzeichen: Dünne, kreß gefärbte Stäbchen, auch Rhomben mit steilem Winkel. Pleochroismus: deutlich.
Literatur: *H. Wagner*: Die Körperfarben. Stuttgart. 1928. S. 268.
Abbildung 15.

14. **Hansarot B.** (Litholechtscharlach RN, Litholechtscharlach RGN, Helioechtrot RL, Permanentrot F4R, Sitaraechtrot.) Gelbstichig rot.
Erfindungsjahr: 1908.
Konstitution: 4-Nitro-2-Toluidin → β-Naphthol.
Sublimationstemperatur:[1] 210°.
Kennzeichen: Stäbchen, in zeilenförmiger Anordnung. Pleochroismus: deutlich.
Literatur: *H. Wagner*: Die Körperfarben. Stuttgart. 1928. S. 268.
Abbildung 16 und 17.

15. **Litholechtscharlach B.** Reinrot.
Erfindungsjahr: 1908.
Konstitution: 4,5-Dichlor-2-Nitranilin → β-Naphthol (?).
Sublimationstemperatur:[1] 210°.
Kennzeichen: Stäbchen.
Literatur: *C. A. Curtis*: Künstliche organische Pigmentfarben, Berlin. 1929. S. 186.
Abbildung 18.

16. **Permanentrot FRL.**
Sublimationstemperatur:[1] 300°.

[1] D. h. die Versuchstemperatur.

Kennzeichen: Vielfach sichel- oder S-förmig gekrümmte rote Nadeln.
Literatur: „Lackfarbstoffe" Nr. 21. (Musterkarte der I. G. 755 Dd, Farbstoffe für Buch-, Stein- und Offsetdruck.)
Abbildung 19.

17. **Autolrot BL.** (Paratoner B, Pigmentrot B, Autolrot BGL, Sitararot, Pararot. Weitere Namen: *Schultz*, Nr. 56.) Scharlachrot.
Erfindungsjahr: 1885.
Konstitution: 4-Nitranilin → β-Naphthol.
Sublimationstemperatur:[1] 210°.
Kennzeichen: Kleine Nadeln, daneben flächig ausgebildete Kristalle, z. B. mit stielförmigen Ansätzen.
Literatur: *Schultz*: Farbstofftabellen, 5. Aufl. Leipzig. 1914. Nr. 56.
Abbildung 20.

18. **Autolrot RLP.** (Weitere Namen: *Schultz*, Nr. 106.) Bordeaux.
Erfindungsjahr: 1894.
Konstitution: Naphthylamin → β-Naphthol.
Sublimationstemperatur:[1] 210°.
Kennzeichen: Große rote Spieße, daneben feine Nadeln.
Literatur: *Schultz*: Farbstofftabellen, 5. Aufl. Leipzig. 1914. Nr. 106.
Abbildung 21.

Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken: Die Hansagelbsorten 10 G, 5 G, 5 G transparent, GR und 3 R sind durch ihre Kristallform gut gekennzeichnet und einwandfrei unterscheidbar. Demgegenüber erscheinen die Sublimate der Hansagelbsorten 3 G, G, G transparent und GGR untereinander viel ähnlicher. Eine, wenn auch nur grobe, Winkelmessung (z. B. auf der photographischen Aufnahme: Verlängerung der Schenkel und Ausmessung mit dem Transporteur. Die direkte Messung unter dem Mikroskop bereitet wegen der Kleinheit der Kristalle oft Schwierigkeit) ermöglicht die Erkennung der Sorte 3 G, da der Rhombenwinkel in diesem Falle deutlich steiler ist (71°). Die anderen genannten Sorten haben auch untereinander ähnliche Winkel (60 bis 61°) und könnten auf Grund der Kristallform bisher nicht unterschieden werden. (In praktischer Hinsicht ist zu sagen, daß man es wohl in den meisten Fällen mit Hansagelb G, nicht mit G transparent oder GGR zu tun haben wird.) Litholechtgelb RN und Helioechtgelb 6 GL sind sowohl voneinander als auch von den Hansagelbmarken mühelos unterscheidbar. Sie sublimieren im Gegensatz zu Hansagelb erst bei 300° und sind nicht merklich pleochroitisch.

Der praktisch wichtigste der angeführten roten Farbstoffe dürfte das Hansarot B (der Litholechtscharlach RN) sein. Er kann durch die Mikrosublimation bequem nachgewiesen werden. Litholechtorange RN, Permanentrot R extra und Litholechtscharlach B sind weniger gut gekennzeichnet (hier wäre die Verschiedenheit des Farbtones zu berücksichtigen). Permanentrot FRL unterscheidet sich von den genannten Sorten sowohl durch die Kristallform als auch durch die höhere Sublimationstemperatur. Autolrot BL und Autolrot RLP geben sehr kennzeichnende Sublimate.

[1] D. h. die Versuchstemperatur.

Die Abb. 16 und 21 sind 56fach, alle anderen 158fach vergrößert.

Um die praktische Anwendbarkeit der Sublimationsanalyse zu prüfen, wurden Drucke aller Art (Werbedrucksachen, Plakate, Ansichtskarten, Briefmarken) untersucht. Die Anzahl der gelben Muster belief sich auf 32. In 19 Fällen wurden Hansagelbsorten festgestellt. Von 9 Proben, die kein Sublimat gaben, schwärzten sich 8 mit Schwefelnatriumlösung, waren also mit Chromgelb bedruckt. 4 Proben gaben Sublimate, die mit denen bekannter Muster nicht übereinstimmten. Ein besonders charakteristisches, das außerdem bereits bei 160° entstanden war, ist in Abb. 22 wiedergegeben. In 6 Fällen wurde Hansagelb 10 G in grünen Drucken nachgewiesen, ferner in 3 Fällen Hansagelbsorten in kressen Drucken. Von 34 untersuchten kreß und rot bedruckten Proben gaben 16 Sublimate. In den meisten Fällen handelte es sich um Hansarot B. Von Briefmarken verschiedener Länder konnte in 11 Fällen der Farbstoff absublimiert werden (Deutsches Reich, England, Finnland, Jugoslawien, Österreich, Rumänien, Schweiz, Tschechoslowakei); Hansagelb G, Hansagelb GR, Hansarot B u. a.

In den meisten Fällen genügte ein 5 Minuten dauerndes Erhitzen auf 210°. Der Sublimationsversuch ergibt auch oft Aufschluß über den Aufbau des Druckes. Z. B. erhält man an Stellen, die überdruckt sind, unter Umständen das Sublimat einer darunter liegenden Schicht, die man sonst nicht erkennen würde.

4. Küpenfarbstoffe.

Der Indigo-Nachweis durch Sublimation ist lange bekannt. *R. Kempf* weist darauf hin, daß auch Derivate des Thioindigo und 6,6′-Dibromindigo charakteristische Sublimate geben.[1] Nach eigenen Untersuchungen ist der 5,7,5′,7′-Tetrabromindigo (Brillant-Indigo BAF) hinzuzufügen (Druck; 300°, 10 Minuten, sehr kleine Rhomben).

Bei den im übrigen von uns keineswegs erschöpfend untersuchten Indanthrenfarbstoffen zeigte sich, daß Ausfärbungen eine viel höhere Sublimationstemperatur erfordern als die Farbstoffpulver. So erhält man bei 200° in $2^1/_2$ Stunden ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat von Indanthrengelb G-Pulver, in der gleichen Zeit aber erst bei 300° ein solches, wenn man von Ausfärbungen mit 0,3 bis 2,6% Farbstoff ausgeht. Indanthrenbraun G-Pulver gab bei 200° noch kein Sublimat. Bei 300° wurde in einer halben Stunde ein kennzeichnendes Sublimat erhalten (nagelähnliche Formen).[2] Von der Faser konnte der Farbstoff nicht absublimiert werden. Auch Indanthrenblau RSN und Indanthrenviolett FFBN erfordern bereits als Pulver eine Temperatur von 300°, sodaß man bei der Untersuchung von Ausfärbungen bei noch höherer Temperatur arbeiten müßte. Indanthrenschwarz BB konnte auch bei

[1] *R. Kempf*: Ztschr. analyt. Chem. **62**, 284 (1923).
[2] *A. Kutzelnigg*: Österr. Chemiker-Ztg. **1937**, Nr. 14, Abb. 4.

300° nicht verflüchtigt werden. — Mit folgenden Ausfärbungen wurde bei 300° in 10 Minuten ein positives Ergebnis erhalten: Indanthrengelb 7 GK, Indanthrenbrillantorange GR, Indanthrenbrillantorange RK. Das Sublimat des zuletzt genannten Farbstoffs ist durch die absonderliche Form der Kriställchen bemerkenswert. Wir fanden fadenförmige, gewundene und verschnörkelte Gebilde, die an stenographische Zeichen erinnern. Daß es sich wirklich um Kristalle handelt, geht aus der Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols hervor.

Dem Vorstand des Technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel, Wien, Herrn Professor Dr. Ing. *Ernst Beutel* möchten wir auch an dieser Stelle für die Ermöglichung dieser Arbeit und für das große Interesse an ihrem Fortgang danken.

Zusammenfassung.

Folgende organische Farbstoffe, die entweder als Pulver oder auch als Ausfärbung oder als Druck vorlagen, gaben kennzeichnende Sublimate: Indischgelb G, Dianilgelb G, die Hansagelbsorten 10 G, 5 G, 5 G transparent, 3 G, G, G transparent, GGR extra, GR, 3 R, Litholechtgelb RN, Helioechtgelb 6 GL, Litholechtorange RN, Permanentrot R extra, Litholechtscharlach RN (Hansarot B), Litholechtscharlach B, Permanentrot FRL, Autolrot BL, Autolrot RLP, Brillant-Indigo BASF, Indanthrengelb G, Indanthrenbraun G, Indanthrenblau RSN, Indanthrenviolett FFBN, Indanthrengelb 7 GK, Indanthrenbrillantorange GR, Indanthrenbrillantorange RK.

Summary.

The following organic dyestuffs which were present either as powders or as dyed or printed material, gave characteristic sublimates: Indian yellow G, dianil yellow G, the 10 G, 5 G, 5 G transparent, 3 G, G, G transparent, GGR extra, GR, 3 R brands of Hansa yellow, lithol-fast yellow RN, helio-fast yellow 6 GL, lithol-fast orange RN, permanent red R extra, lithol-fast scarlet RN (Hansa red B), lithol-fast scarlet B, permanent red FRL, autol red BL, autol red RLP, brilliant indigo BASF, indanthrene yellow G, indanthrene brown G, indanthren blue RSN, indanthrene violet FFBN, indanthrene yellow 7 GK, indanthrene brilliant orange GR, indanthrene brilliant orange RK.

Résumé.

Les pigments organiques suivants, qui étaient à notre disposition, soit comme poudre, soit comme colorisation ou comme impression, donnèrent des sublimés caractéristiques: Indischgelb G, Dianilgelb G, les sortes de Hansagelb 10 G, 5 G, 5 G transparent, 3 G, G, G transparent, GGR extra, GR, 3 R, Litholechtgelb RN, Helioechtgelb 6 GL, Litholechtorange RN, Permanentrot R extra, Litholechtscharlach RN (Hansarot B), Litholechtscharlach B, Permanentrot FRL, Autolrot BL, Autolrot RLP, Brillant-Indigo BASF, Indanthrengelb G, Indanthrenbraun G, Indanthrenblau RSN, Indanthrenviolett FFBN, Indanthrengelb 7 GK, Indanthrenbrillantorange GR, Indanthrenbrillantorange RK.

School of Chemistry of the Institute of Technology of the University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

The Volumetric Determination of Bismuth as Bismuth-Hydrogen Iodide-Oxin.

By

I. M. Kolthoff and **F. S. Griffith.**

(Eingegangen am 2. Dezember 1937.)

We had occasion to test the accuracy of *R. Berg* and *O. Wurm*'s[1] method for the determination of bismuth as bismuth-hydrogen iodide oxin $C_9H_7ON \cdot HBiJ_4$. By precipitation of bismuth in this form it is separated quantitatively from other metals except mercury, silver, lead, and thallium. Copper, ferric iron and other oxidizing agents interfere with the iodometric determination, but can be made harmless.[1]

Our first experiments were carried out exactly according to *Berg* and *Wurm*'s directions and yielded results which were about 1% low. The directions were the following: add to the cold bismuth solution in dilute nitric or sulfuric acid an excess of oxin in 0,2 *N* sulfuric acid and then dropwise 0,1 *N* potassium iodide until the precipitate gathers. Filter immediately and wash with a solution of the following composition: 50 ml. 2 *N* sulfuric acid, 25 ml. 0,1 *N* KJ and 1,8 g. of oxin and a pinch of hydroxylamine made to a volume of one liter. Dissolve the precipitate in 10% hydrochloric acid and titrate the iodide with standard iodate solution by *R. Lang*'s[2] procedure. In order to avoid losses by washing of the precipitate in most of our work a measured excess of standard iodide was added, the volume made up to 100 ml. after precipitation of the bismuth and the excess of iodide titrated in an aliquot part of the filtrate.

Materials used: A 0,05 *M* solution of (10,450 g.) bismuth in 100 ml. of 6 *N* nitric acid made up with water to a volume of one liter. If necessary more dilute solutions were prepared from this standard solution.

Potassium iodide: Two stock solutions being 0,1 and 0,2 *N* respectively prepared from C. P. salt. The solutions were standardized against standard potassium iodate by *Lang*'s[2] method.

---

[1] *R. Berg* and *O. Wurm*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1664 (1927).

[2] *R. Lang*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **122**, 332 (1922).

Potassium iodate: $^1/_{60}$ *M* solution (corresponding to a 0,03333 *N* solution in the iodide titration by *Lang*'s method) prepared from recrystallized and dried potassium iodate.

Oxin solution: 5% in 0,2 *N* sulfuric acid.

Effect of Varying Acid Concentration.

Ten milliliters of 0,2 *N* iodide, 3 ml. of 5% oxin, the amount of acid as shown in Table I and enough water to make a volume of about 20 ml. were mixed in a volumetric flask of 100 ml. Five ml. of the 0,05 *M* bismuth solution were pipetted in and after standing for 10 minutes the flask was filled up to the mark with acid giving the final concentration as reported in the second column of Table I. (The excess of nitric acid in the bismuth solution being 1,5 milliequivalents is not considered.) After standing for the time given in the table the solution was filtered, the first part of the filtrate discarded and the iodide determined in 50 ml. of the filtrate.

Table I. Effect of Acid Concentration and Time of Shaking.

5 *N* Acid added ml.	Final Acid Concentration *N*	Time of Standing in minutes	Error in %
0,25 H_2SO_4	0,065	10	— 0,3
0,25 „	0,065	30	— 0,3
0,75 „	0,16	10	— 0,3
0,75 „	0,16	30	— 0,8
3,00 „	0,61	10	— 0,5
3,00 „	0,61	30	— 0,8
6,00 „	1,21	10	— 0,8
10,00 „	2,01	30	— 0,7
1,5 HNO_3	0,30	60	— 0,2
5,0 „	1,00	60	— 0,8
1,5 $HClO_4$	0,30	60	+ 0,2
5,0 „	1,00	60	+ 0,5
0,60 HCl	0,075	30	— 0,5
0,60 „	0,075	30	— 0,6
1,5 „	0,31	30	— 7,6
6,0 „	1,2	30	— 56,0

It is seen that the final concentration of sulfuric, nitric, or perchloric acid can be at least 1 *N* without affecting the results. At a chloride concentration greater than 0,08 *N* low results were found, at a chloride concentration of 0,3 *N* the results were 7,5% low. It was shown that in this case the filtrate contained considerable amounts of dissolved bismuth. Moreover, it is possible that part of the iodide in the precipitate is replaced by chloride. With the amount of bismuth used the filtration can be made immediately after filling up the flask. As an average the

results were about 0,5% low. In general it is recommended not to work at very high acidities. The high results obtained in the presence of perchloric acid (60 minutes of standing) were due to an air oxidation of iodide.

Effect of Excess of Iodide and Volume during Precipitation.

The experiments reported in Table II were carried out in a similar way as those in Table I, except that the excess of iodide (theoretical 1 millimole) and the volume of reagent to which the bismuth solution was added were varied. For the sake of brevity the results are given in an abbreviated form.

Table II. Effect of Excess of Iodide and of Precipitation Volume.

Final Concentration H_2SO_4 N	KJ added in millimoles	Volume to which Bi solution was added ml.	Time before filtration in minutes	Error in %
0,1	2	25	15	— 0,1; — 0,3
0,1	3	25	15	— 0,3
0,05	2	25	15	+ 0,1
0,1	2,5	25	10	— 0,3
0,1	2,5	25	300	— 0,4
0,1	5	25	10	— 0,3
0,1	5	25	300	— 0,4
0,1	2	80	15	— 1,7
0,1	2,5	30	90	+ 0,3
0,1	2,5	80	10	— 0,8
0,1	2,5	80	120	— 0,4
0,1	5	50	10	— 0,5
0,1	5	50	300	+ 0,2

Apparently an excess of 1 millimole of potassium iodide in a final volume of 100 ml. is sufficient. When the precipitation occurs from more dilute solution it is better to wait half an hour instead of 10 minutes before filling up to volume and filtering.

Since there are various sources of error in a method in which the excess of reagent is back titrated in an aliquot part, the precision cannot be very great. A consideration of the various errors yields a precision of the order of 0,3%. Regarding the accuracy it should be mentioned that the precipitate has an appreciable solubility. *Berg* and *Wurm*[1] give a solubility of 0,7 mg. of bismuth per liter under favorable conditions. We have determined the solubility of the precipitate by a direct determination of bismuth dissolved in a solution being 0,015 N in iodide and 0,1 N in sulfuric acid. It corresponded to $3{,}8 \times 10^{-6}$ molar bismuth or 0,08 mg. per 100 ml. in the particular solvent used. In the experiments in Tables I

[1] *R. Berg* and *O. Wurm*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1664 (1927).

and II 52,25 mg. bismuth were used. The error due to solubility then amounts in this case to 0,16%. A set of experiments was run in which the amount of bismuth taken was varied systematically from 75 to 5 mg. The average error was again — 0,4 to — 0,5%.

Very small amounts of bismuth cannot be determined accurately by this method. A dilute bismuth solution was prepared containing 0,246 mg. of the metal per milliliter. 5 ml. of 0,005 *M* potassium iodide, 1 ml. of 5% oxin solution and 0,99 ml. of the bismuth solution were pipetted in the order mentioned into a weighed weighing bottle, the solutions mixed by swirling and the bottle reweighed. After 15 minutes of standing the mixture was filtered either through a small cone of filter paper in a funnel or by sucking through a tiny piece of filter paper into a pipet. The last method works well and avoids losses by evaporation. The filtrate was weighed and titrated with $^1/_{600}$ *M* potassium iodate. In this titration 5 ml. were added from a pipet and the remainder from a microburet. *L. W. Andrews*'[1] method of titrating to iodine monochloride with carbon tetrachloride as indicator was found more satisfactory than *Lang*'s method for these small quantities of iodide.

Table III. Titration of 0,246 mg. of Bismuth. 5 ml. of KJ solution were equivalent to 7,53 ml. of $^1/_{600}$ *M* KJO_3.

Weight of solution g.	Weight of filtrate g.	KJO_3 ml.	KJO_3 for J^- in precipitate ml.	Error in %
7,04	6,16	5,32	1,46	+ 4
7,22	6,38	5,50	1,31	— 6
6,41	6,09	5,82	1,33	— 5
6,30	5,76	5,67	1,33	— 5
6,49	6,22	5,91	1,36	— 3
6,28	5,33	5,26	1,33	— 5
6,28	5,04	4,87	1,44	+ 3
			Theoretical 1,40	

The results are not corrected for the amount of bismuth in solution which would amount to about 2%. The method compares favorably with that of *F. Hecht* and *R. Reissner*[2] in a microdetermination of bismuth by precipitation with 8-hydroxyquinoline in a buffered solution, drying and weighing the precipitate on a microbalance. They obtained an accuracy of 1—3% with quantities such as were used in the experiments in Table III.

The modified *Berg* and *Wurm*'s method has the advantage of being more specific, quicker and requiring no special apparatus although it

[1] *L. W. Andrews*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **36**, 76 (1903).
[2] *F. Hecht* and *R. Reissner*: Ztschr. analyt. Chem. **103**, 261 (1933).

may be slightly less accurate than *Hecht* and *Reissner*'s method. The latter authors also tried the gravimetric determination of small amounts of bismuth as $HBiJ_4$ oxin, but discarded this method as being too inaccurate.

Direct Titration of the Precipitate.

As the precipitate decomposes when washed with water, the washing solution recommended by *Berg* and *Wurm*[1] was used. Although the precipitate is voluminous, if filtered in a sintered glass crucible and sucked dry, the quantity of wash solution adhering to the precipitate is less than one milliliter. The best results were obtained by two or three washings with the wash solution followed by one washing with water. The precipitate on being filtered with the use of suction forms a tight mat which makes the washing of the precipitate slow. The precipitate requires 10 to 20 minutes to dissolve in warm 3 *N* hydrochloric acid when the mat is broken up with a stirring rod and the solution frequently stirred. Air oxidation of the hydrogen iodide is quite rapid; when the amount of potassium iodate required was 14 ml. the error by air oxidation amounted to 0,03 ml. per hour in a cold solution and 0,07 ml. per liter in a solution which was warm at the beginning and allowed to cool.

Table IV. Direct Determination of Iodide in Precipitate.

Number	Bismuth taken mg.	KJO_3 used ml.	KJO_3 theoretical ml.	Error in %	Details
1	24,6	13,99	14,10	— 0,8	Washed 2× with water
2	24,6	14,15	14,10	+ 0,35	Washed 3× with wash solution, 1× with water
3	24,6	14,15	14,10	+ 0,35	,,
4	24,6	14,08	14,10	0,0	,,
5	49,1	28,29	28,21	+ 0,44	,,
6	49,1	28,33	28,21	+ 0,44	,,
7	4,86	2,77	2,80	— 1,1	Washed 3× with wash solution, then once with 1 ml. of water
8	4,86	2,78	2,80	— 0,7	
9	4,86	2,80	2,80	0,0	As 7 and 8, but last washing with 0,5 ml. of water
10	4,86	2,81	2,80	+ 0,3	
11	0,246	1,28	1,40	— 8,5	As 7 and 8
12	0,246	1,31	1,40	— 6,5	As 7 and 8
13	0,246	1,32	1,40	— 5,7	As 9 and 10
14	0,246	1,36	1,40	— 2,9	As 9 and 10
15	0,246	1,46	1,40	+ 4,3	Washed 3× with wash solution, then once with $^1/_4$ ml. of water
16	0,246	1,51	1,40	+ 7,8	

[1] *R. Berg* and *O. Wurm*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1664 (1927).

Results with varying amounts of bismuth are given in Table IV. In all experiments 15 to 20 ml. of 0,1 *N* iodide were used in the precipitation. is This corresponds to a larger excess than given by *Berg* and *Wurm*, but desirable, or else lower results are obtained (see also *F. Hecht* and *R. Reissner*[1]). In the first 10 experiments the titrations were made with $^1/_{60}$ *M* iodate using *Lang*'s method, the last six were made with $^1/_{600}$ *M* iodate using *Andrews*' method. In the last 10 experiments the reagent was added from a microburet.

Particularly when dealing with small amounts of bismuth the results depend greatly upon the manner of washing. Because of the slow rate of washing and of dissolving of the precipitate, the direct method requires more time than the indirect one. For these reasons the indirect method is preferred.

Summary.

A critical study has been made of *R. Berg* and *O. Wurm*'s[2] method for the determination of bismuth as $HBiJ_4$ oxin. The indirect method in which the excess of iodide is back titrated is recommended particularly in the determination of very small amounts of bismuth. Low results are obtained when the chloride concentration is greater than about 0,1 *N* in the final mixture.

Zusammenfassung.

Die Methode von *R. Berg* und *O. Wurm* zur Wismutbestimmung als $HBiJ_4$-Oxin wird kritisch untersucht. Die indirekte Methode, die eine Rücktitration des Jodüberschusses beinhaltet, wird besonders zur Bestimmung sehr kleiner Wismutmengen empfohlen. Ist die Chloridkonzentration in der Endlösung größer als etwa 0,1 n, so erhält man zu niedrige Resultate.

Résumé.

Les auteurs donnent une critique de la méthode de *R. Berg* et *O. Wurm* pour le dosage du bismuth comme $HBiJ_4$-oxine. Il recommande de n'utiliser la méthode indirecte de retitrer l'excès de iode que pour le dosage de très petites quantités de bismuth; si la concentration des chlorures dans la solution est plus grande qu'à peu près 0,1 n, les résultats obtenus sont trop bas.

[1] *F. Hecht* and *R. Reissner:* Ztschr. analyt. Chem. **103**, 261 (1933).
[2] *R. Berg* and *O. Wurm*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1664 (1927).

Laboratoire de Chimie biologique, Institut de Chimie de l'Université de Lyon.

Méthode de dosage spécifique de l'alanine et de la somme sérine + acide aspartique.

Par

Cl. Fromageot et **P. Heitz.**

(Eingegangen am 6. Dezember 1937.)

Le dosage de l'alanine dans les mélanges d'acides aminés, résultant par exemple de l'hydrolyse de matières protéiques, n'a été généralement fait jusqu'ici que par la technique classique de *E. Fischer*, consistant à transformer les différents acides aminés en leurs esters éthyliques que l'on sépare ensuite par distillation fractionnée.

Cette méthode étant inapplicable à de faibles quantités d'acides aminés, il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode pratique permettant le dosage de petites quantités d'alanine en présence d'autres acides aminés quelconques; la méthode que *A. I. Kendall* et *Th. E. Friedemann*[1] ont préconisée à cet effet et qui est basée sur la transformation de l'alanine en acide lactique, transformation suivie du dosage de cet acide sous forme d'acétaldéhyde par la méthode au bisulfite, est loin d'être spécifique; elle ne permet pas, en effet, de distinguer l'alanine des autres acides aminés qui dans les conditions expérimentales réalisées, donnent naissance à des aldéhydes supérieurs facilement entraînables par la vapeur d'eau, comme le font la valine et la leucine, ni, à plus forte raison, de ceux qui, comme le font la sérine et l'acide aspartique donnent également de l'acétaldéhyde (voir tableau II).

O. Fürth et ses collaborateurs[2] ont cherché à remédier à ce manque de spécificité de la méthode de *Kendall* et *Friedemann* en essayant de séparer, par une sorte d'entraînement fractionné, l'acétaldéhyde correspondant à l'alanine, des aldéhydes supérieurs provenant des autres acides aminés; mais la méthode qu'ils indiquent est loin d'avoir la spécificité désirée: d'une part, en effet, la séparation quantitative des aldéhydes en question apparaît comme compliquée et assez aléatoire; d'autre part, la formation d'acétaldéhyde n'est pas caractéristique de l'alanine dans les

[1] *Arthur I. Kendall* et *Th. E. Friedemann*: Journ. of Infections Diseases **47**, 171 (1930).

[2] *O. Fürth*: Biochem. Ztschr. **251**, 404 (1932).

conditions réalisées, puisque cet aldéhyde est également donné, dans ces conditions, par la sérine et l'acide aspartique.

Devant l'intérêt évident présenté par le dosage des acides monoaminés monocarboxyliques simples dans les milieux biologiques complexes, nous avons cherché à modifier la méthode de *Kendall* et *Friedemann* de façon à la rendre spécifique et nous avons ainsi mis au point une technique permettant de doser en présence d'une série d'autres acides aminés, d'une part l'alanine seule, et d'autre part la somme alanine + sérine + acide aspartique.

Cette technique comporte les opérations suivantes:

1° Transformation, suivant la méthode de *Kendall* et *Friedemann*, du mélange des acides aminés en les hydroxyacides correspondants.

2° Oxydation de ces acides dans des conditions telles que:

a) sur une fraction déterminée, seul l'acide lactique correspondant à l'alanine donne de l'acétaldéhyde;

b) sur une autre fraction, seuls les acides lactique, glycérique et malique, correspondant respectivement à l'alanine, à la sérine et à l'acide aspartique, donnent quantitativement de l'acétaldéhyde.

3° Dosage spécifique (par colorimétrie) de l'acétaldéhyde produit dans les opérations précédentes.

La première détermination indique la teneur en alanine; la différence entre la deuxième et la première détermination donne la teneur en sérine + acide aspartique. Il n'a pas encore été possible de trouver des conditions d'oxydation telles que l'on puisse obtenir quantitativement de l'acétaldéhyde à partir de la sérine, sans qu'il s'en forme notablement à partir de l'acide aspartique, ou inversement. La méthode en question ne permet donc pas de doser isolément la sérine ou l'acide aspartique, lorsque ces deux acides aminés sont en présence; mais on sait qu'il est relativement facile d'éliminer l'acide aspartique sous forme de sel de baryum,[1] ce qui permet le dosage spécifique de la sérine, et par conséquent la détermination spécifique également, par différence, de l'acide aspartique.

Technique.

1° Transformation des acides aminés en les hydroxyacides correspondants.

Cette transformation correspond à la réaction:

$$RCH\,NH_2\,COOH + NO_2H = RCHOH\,COOH + N_2 + H_2O.$$

Elle est faite selon la méthode de *Kendall* et *Friedemann*.

Appareillage: L'appareillage comporte un flacon jaugé (100 c. c. à 250 c. c.), en verre Pyrex, et une boule à brôme dont l'extrémité est étirée en capillaire, et suffisamment allongée pour pouvoir atteindre le fond du flacon.

[1] *D. B. Jones* et *O. Moeller*: Journ. biol. Chemistry **79**, 429 (1928).

Réactifs: Les réactifs utilisés sont les suivants: une solution d'urée pure à 7,5%, une solution de nitrite de sodium pur à 2,5%, et de l'acide chlorhydrique concentré pur.

Mode opératoire: On introduit dans le flacon jaugé le milieu soumis à l'analyse et contenant de 10 à 60 mgr. du mélange des acides aminés; on ajoute ensuite de l'eau distillée, de telle sorte que l'on ait un volume de 75 c. c., puis 0,25 c. c. d'HCl concentré. Le flacon renfermant ainsi la solution acide des acides aminés est placé au bain-marie bouillant où il atteint une température voisine de 95°. On ajoute alors 15 c. c. de la solution de NO_2Na; cette addition se fait de la façon suivante: la solution de nitrite étant placée dans la boule à brôme, on la laisse lentement couler dans la solution des acides aminés, à raison de 1 c. c. par minute, et en ayant soin que l'extrémité de la boule à brôme descende bien jusqu'au fond du flacon; ce dernier est agité fréquemment. Dès que la boule à brôme est vide, on y introduit 15 c. c. de la solution d'urée qu'on fait couler dans le flacon jaugé dans les mêmes conditions et avec les mêmes précautions que précédemment. Quand l'addition de la solution d'urée est terminée, on enlève le flacon du bain-marie, on en rince soigneusement le col avec de l'eau distillée et le laisse refroidir avant de compléter au trait.

Remarque. Si, en dehors des acides aminés, il se trouvait dans la solution des substances qui, comme les hydrates de carbone, peuvent gêner le dosage ultérieur de l'acide lactique, il conviendrait de les éliminer en introduisant, avant de compléter le volume du flacon jaugé, 10 c. c. d'une solution à 20% de sulfate de cuivre et 10 c. c. d'une suspension d'hydroxyde de calcium à 20% dans l'eau; on agite énergiquement, puis on complète au trait. On filtre ensuite dans un flacon sec et prélève des fractions aliquotes pour les opérations suivantes:

2° Oxydation des hydroxyacides avec production des aldéhydes correspondants.

Cette oxydation est représentée par la réaction:

$$R\,CHOH\,COOH + O = R\,CHO + H_2O + CO_2.$$

Appareillage. On utilise ici l'appareil classique de *Th. E. Friedemann, M. Cotonio* et *A. Shaffer*[1] pour le dosage de l'acide lactique.

Réactifs. On emploie les réactifs suivants: solution de MnO_4K 0,2 *N*; solution de SO_4Mn à 10%; solution de PO_4H_3 2 *N*; solution saturée de CO_3NaH; solution de SO_3NaH à 1%; solution titrée d'iode 0,1 *N*; solution titrée d'iode 0,01 *N*: solution de $(CH_3COO)_2Hg$ à 5%; cette dernière solution contient en outre 1 c. c. d'acide acétique pur pour 100 c. c.; empois d'amidon.

[1] *Th. E. Friedemann, M. Cotonio* et *A. Shaffer*: Journ. biol. Chemistry **73**, 335 (1927).

Mode opératoire.

a) *Pour l'obtention quantitative d'acétaldéhyde à partir de l'acide lactique seul: dosage de l'alanine seule.*

L'appareil étant monté comme d'habitude, on y introduit un volume connu de la solution des hydroxyacides obtenus au cours de l'opération précédente; on ajoute 10 c. c. de la solution de PO_4H_3, puis la quantité de SO_4Mn nécessaire pour que le milieu renferme 2% de SO_4Mn (soit 10 c. c. pour un volume total de 50 c. c.); on introduit enfin dans le milieu le dixième de son volume de la solution d'acétate mercurique, puis une pincée de talc. L'appareil est alors mis en marche dans les conditions habituelles; lorsque l'ébullition commence, l'on introduit la solution de MnO_4K à raison d'une goutte toutes les secondes, pendant 10 minutes. On maintient l'ébullition pendant une dizaine de minutes après la fin de l'addition du réactif; on arrête ensuite l'appareil et après les lavages usuels, on ajoute de l'empois d'amidon à la solution de bisulfite, détruit celle-ci d'abord par l'iode 0,1 *N* puis par l'iode 0,01 *N*, selon la technique classique. On ajoute ensuite 10 c. c. de la solution saturée de CO_3NaH, et détruit exactement le bisulfite libéré par l'iode 0,01 *N*.

b) *Pour l'obtention quantitative d'acétaldéhyde à partir de la somme acide lactique + acide glycérique + acide malique: dosage de la somme alanine + sérine + acide aspartique.*

L'oxydation par le permanganate diffère ici de ce qu'elle est dans le cas précédent, par les points suivants:

α) La réaction se fait en absence d'acétate mercurique.

β) La concentration du sulfate de manganèse introduit est double (20 c. c. de la solution de SO_4Mn pour un volume total de 50 c. c.) de ce qu'elle est pour le dosage de l'alanine seule.

γ) La solution de permanganate est introduite à raison d'une goutte toutes les trois à quatre secondes, pendant 60 minutes; l'ébullition étant maintenue 10 minutes après la cessation de l'introduction du réactif.

2° Dosage de l'acétaldéhyde.

Le dosage de l'acétaldéhyde se fait par colorimétrie, en utilisant la réaction que donne cette substance avec le nitroprussiate de sodium en présence de pipérazine.

Appareillage: Nous nous servons ici du spectrophotomètre de *Jobin* et *Yvon*.

Réactifs: Une solution fraîche (immédiatement préparée) de nitroprussiate de sodium à 4%, et une solution de pipérazine obtenue en dissolvant 25 gr. de pipérazine dans 75 c. c. d'eau distillée, ce qui correspond sensiblement à la solution saturée.

Mode opératoire: La solution obtenue au cours des opérations précédentes contient l'aldéhyde libéré du bisulfite, ce dernier ayant été détruit

ensuite par l'iode. On supprime toute trace de coloration bleue par addition d'une goutte d'hyposulfite 0,1 *N*, et on transvase la solution, quantitativement, dans un ballon jaugé de 100 c. c. On complète au trait.

Sur les 100 c. c. ainsi obtenus, on prélève 6 c. c. que l'on place dans un tube à essais susceptible d'être bouché à l'émeri, et dans lequel on introduit ensuite 0,5 c. c. de la solution de nitroprussiate de sodium et 1,5 c. c. de la solution de pipérazine; on agite alors le tube énergiquement, puis on en verse le contenu dans la cuve d'absorption (épaisseur = 1 cm.) du spectrophotomètre, avec les précautions d'usage. L'intensité de la coloration croît assez rapidement; on la suit en se plaçant sur la longueur d'onde de 5600 Å. Après deux à trois minutes, la coloration atteint son maximum que l'on détermine par plusieurs lectures, dont les écarts sont d'ailleurs négligeables, et dont on prend la moyenne; l'on obtient ainsi pour la solution étudiée une certaine densité *D*.

On a préparé d'autre part une solution témoin contenant la même concentration de chacun des réactifs utilisés précédemment, à savoir 10 c. c. de SO_3NaH à 1% + 1 c. c. d'empois d'amidon, traitée par l'iode 0,1 *N* jusqu'à coloration bleue, décolorée par addition d'une goutte d'hyposulfite, additionnée de 10 c. c. de la solution saturée de CO_3NaH, et amenée à 100 c. c. exactement, par addition d'eau distillée. Sur ces 100 c. c. ne contenant pas d'aldéhyde, on prélève 6 c. c. que l'on additionne de nitroprussiate et de pipérazine de la même façon que précédemment. Soit *d* la densité optique de la solution ainsi obtenue, mesurée au spectrophotomètre; la différence *D—d* représente l'absorption, pour la longueur d'onde 5600 Å et sous 1 cm. d'épaisseur, de la couleur bleue développée par la réaction entre l'acétaldéhyde, le nitroprussiate et la pipérazine. On déduit de cette valeur la concentration en acétaldéhyde, en la portant sur la courbe étalon représentant les densités en fonction de la concentration en aldéhyde.

Obtention de la courbe étalon. La courbe étalon représentant les densités optiques en fonction de la concentration en alanine ou en acétaldéhyde, s'obtient de la façon suivante:

On part d'une quantité convenable de solution d'acétaldéhyde que l'on ajoute à 10 c. c. de la solution de bisulfite à 1%; on détruit l'excès de bisulfite par addition d'abord d'iode 0,1 *N*, puis d'iode 0,01 *N*; on introduit ensuite 10 c. c. de la solution saturée de bicarbonate de sodium, et détermine la teneur exacte en acétaldéhyde par dosage du bisulfite libéré, par l'iode 0,01 *N*. La solution d'acétaldéhyde est alors amenée exactement à 100 c. c.

On a d'autre part préparé une solution témoin, sans acétaldéhyde, comme il a été dit précédemment.

On dispose d'une série de tubes à essais dans lesquels on introduit les solutions selon les proportions indiquées ci-dessous (tableau I); on ajoute

ensuite à chacun des tubes 0,5 c. c. de la solution de nitroprussiate et 1,5 c. c. de la solution de pipérazine, l'on agite soigneusement puis l'on exécute la mesure colorimétrique dans les conditions qui ont été précisées plus haut. La différence de densité optique ($D-d$) entre chacun des tubes 1 à 6 et le témoin, en fonction des concentrations en aldéhyde, est donnée par le tableau I. Les chiffres de ce tableau permettent de construire la courbe représentative des variations de $D-d$ en fonction de la quantité d'aldéhyde; cette courbe est sensiblement une droite.

Tableau I. Établissement de la courbe étalon pour le dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde. Les densités mesurées sous une épaisseur de 1 cm. correspondent à $\lambda = 5600$ Å.

Désignation des tubes	Solution Acétaldéhyde c. c.	Solution témoin c. c.	Acétaldéhyde mgr.	$D-d$
témoin	0	6	0	($d = 0,51$)
1	1	5	0,062	0,19
2	2	4	0,124	0,39
3	3	3	0,186	0,60
4	4	2	0,249	0,77
5	5	1	0,311	0,98
6	6	0	0,373	1,17

Discussion de la méthode.

a) *Obtention quantitative d'acétaldéhyde à partir de l'acide lactique seul: dosage de l'alanine seule.*

Il convient de discuter tout d'abord les conditions dans lesquelles l'on doit opérer pour assurer à la méthode de dosage en question toute sa spécificité vis-à-vis de l'alanine.

Nous avons constaté en premier lieu que la méthode de *Friedemann* et *Kendall*, telle qu'elle est décrite par ces auteurs, n'est nullement spécifique de l'alanine: c'est ce que montre la première partie du tableau II dont les chiffres correspondent à des résultats obtenus, en présence de SO_4Mn, dans les conditions exactes prescrites par les auteurs américains. On voit, d'après ces chiffres, que non seulement l'alanine, mais aussi la sérine, l'acide aspartique, la valine, la leucine, donnent des quantités d'aldéhydes très importantes; et que l'acide glutamique, le glycocolle, et même des acides aminés comme la tyrosine et le tryptophane, fournissent des aldéhydes en proportions non négligeables. Parmi cet ensemble d'acides aminés fournissant des aldéhydes, on doit distinguer ceux qui comme la valine, la leucine, etc., fournissent des aldéhydes différents de l'acétaldéhyde, des trois acides aminés: alanine, sérine et acide aspartique, qui donnent de l'acétaldéhyde facilement reconnaissable par sa réaction avec le nitroprussiate et la pipérazine. En effectuant le dosage de l'acét-

aldéhyde, non plus par la méthode au bisulfite, mais par colorimétrie, en utilisant précisément cette réaction au nitroprussiate, on augmente donc la spécificité de la méthode, en éliminant du dosage tous les acides aminés autres que les trois dont il vient d'être question. Il restait à tenter le dosage séparé de chacun d'eux; en ce qui concerne l'élimination de la

Tableau II.

Formation d'aldéhyde à partir d'hydroxyacides provenant de la désamination d'une série d'acides aminés selon la technique de *Kendall* et *Friedemann*. L'oxydation par le permanganate dure 20 minutes et a lieu soit en présence soit en absence de SO_4Mn, la technique suivie étant celle de *Kendall* et *Friedemann*.

I = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant aux aldéhydes devant théoriquement se former.
II et II′ = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant aux aldéhydes expérimentalement formés.
III et III′ = Acides aminés calculés d'après II et II′.
IV et IV′ = Rapport, en pour-cent, de la quantité d'acides aminés trouvés expérimentalement à la quantité théorique.

Le volume de la solution à oxyder est de 50 c. c. y compris la solution de SO_4Mn.

Acides aminés traités en mgr.	Avec SO_4Mn				Sans SO_4Mn		
	I	II	III	IV	II′	III′	IV′
Alanine							
6,6	14,8	14,7	6,5	99,0	14,4	6,4	97,0
6,6	14,8	14,3	6,4	97,0	14,1	6,3	95,0
6,6	14,8	14,3	6,4	97,0	13,9	6,2	94,0
Sérine							
6,6	12,6	9,7	5,1	77,0	0,3	0,16	2,4
6,6	12,6	8,2	4,3	65,0	0,4	0,21	3,2
13,3	25,3	14,7	7,7	58,0	—	—	—
20,0	38,1	20,5	10,8	53,0	—	—	—
Ac. glutamique							
13,3	18,1	2,3	1,7	13,0	2,7	2,0	15,0
13,3	18,1	—	—	—	1,9	1,4	10,5
Ac. aspartique							
13,3	20,0	18,3	12,2	92,0	6,4	4,3	32,0
13,3	20,0	—	—	—	7,0	4,7	35,0
Valine + Leucine							
6,6 + 6,6	21,4	19,2	—	90,0	18,0	—	84,0
6,6 + 6,6	21,4	—	—	—	18,2	—	85,0
Glycocolle + Cystéine							
6,6 + 6,6	28,5	2,0	—	7,0	2,0	—	7,0
6,6 + 6,6	28,5	—	—	—	2,2	—	7,7
Tyrosine + Tryptophane							
6,6 + 6,6	13,5	2,0	—	15,0	1,4	—	10,4
6,6 + 6,6	13,5	—	—	—	1,9	—	14,0

sérine, un travail de *C. Neuberg*[1] nous a conduits à une observation intéressante: cet auteur a signalé, en effet, que la sérine est transformée en acétaldéhyde lorsqu'elle est traitée par H_2O_2 en présence de sels ferriques: nous avons comparé cette réaction avec l'oxydation par le permanganate, de l'acide glycérique provenant de la désamination de la sérine, oxydation faite en présence de SO_4Mn, et avons supposé que l'absence de SO_4Mn agissant en catalyseur, empêcherait la formation d'acétaldéhyde au cours de cette réaction. L'expérience vérifie pleinement la justesse de cette hypothèse comme on peut le voir dans la deuxième partie du tableau II, dont les chiffres correspondent à des résultats obtenus en l'absence de SO_4Mn, les autres conditions expérimentales restant les mêmes.

Inversement, en augmentant la concentration de SO_4Mn, l'on améliore la formation d'acétaldéhyde à partir de la sérine, en atteignant un rendement de 90%; une amélioration du rendement en aldéhyde peut être obtenue également en augmentant la durée de l'oxydation sans augmenter la concentration en SO_4Mn; en augmentant simultanément la concentration en sulfate de manganèse et la durée de l'oxydation (60 à 70 minutes) on obtient un rendement de 93 à 95% dans la production d'acétaldéhyde à partir de la sérine (tableau III).

Tableau III.

Production d'acétaldéhyde à partir de l'acide glycérique provenant de la désamination de la sérine.

Le poids de sérine traitée est dans tous les cas de 6,6 mgr. correspondant à 12,6 c. c. de la solution I 0,01 *N*.

Le volume de la solution à oxyder est de 50 c. c. y compris la solution de SO_4Mn.

Durée de l'oxydation par MnO_4K (minutes)	Sol. SO_4Mn ajoutée c. c.	c. c. I 0,01 *N* trouvés	pour-cents de la quantité théorique
25,0	0,0	0,3	2,4
25,0	10,0	9,0	71,0
65,0	10,0	11,4	90,0
45,0	20,0	10,6	84,0

En ce qui concerne l'acide aspartique, les chiffres du tableau II montrent que si son aptitude à donner de l'aldéhyde acétique est fortement diminuée en l'absence de SO_4Mn, elle n'en reste pas moins très notable. La suppression pure et simple de SO_4Mn dans la réaction d'oxydation des hydroxyacides ne suffit donc pas à éliminer l'acide aspartique comme générateur d'acétaldéhyde, ni par conséquent à assurer au dosage de l'alanine la spécificité voulue.

C'est en nous basant sur lesré sultats obtenus par *G. Denigès*[2] que nous

[1] *C. Neuberg*: Biochem. Ztschr. **67**, 134 (1914).

[2] *G. Denigès*: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 32 (1900).

Tableau IV.

Influence de l'acétate mercurique sur la production d'aldéhyde à partir des hydroxyacides provenant de la désamination des différents acides aminés. L'oxydation par le permanganate dure 60 à 70 minutes et a lieu soit en présence soit en absence d'acétate mercurique. Le volume de la solution à oxyder est de 50 c. c. y compris la solution de SO_4Mn (10 c. c.) et éventuellement de la solution d'acétate mercurique (5 c. c.).

I = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant aux aldéhydes devant théoriquement se former.

II et II′ = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant aux aldéhydes expérimentalement formés.

III et III′ = Acides aminés calculés d'après II et II′.

IV et IV′ = Rapport, en pour-cent, de la quantité d'acides aminés trouvés expérimentalement à la quantité théorique.

Acides aminés traités en mgr.	Sans $(CH_3COO)_2Hg$				Avec $(CH_3COO)_2Hg$		
	I	II	III	IV	II′	III′	IV′
Alanine							
6,6	14,8	14,4	6,4	97,0	14,1	6,3	95,0
6,6	14,8	14,7	6,5	99,0	14,0	6,2	94,0
Sérine							
6,6	12,6	11,3	5,9	90,0	0,4	0,2	3,2
6,6	12,6	11,4	6,0	91,0	0,6	0,3	4,8
Acide aspartique							
6,6	9,9	9,5	6,3	96,0	0,3	0,2	3,0
6,6	9,9	9,4	6,2	95,0	0,2	0,13	2,0
Glycocolle							
6,6	17,6	0,8	0,3	4,5	0,2	0,08	1,1
Cystéine							
6,6	10,9	1,1	0,67	10,0	0,3	0,18	2,7
Valine							
6,6	11,3	9,8	5,7	86,0	9,4	5,5	83,0
Leucine							
6,6	10,1	9,4	6,1	93,0	8,9	5,8	88,0
Phénylalanine							
6,6	8,0	3,0	2,5	37,0	1,8	1,5	22,0
Tryptophane							
6,6	6,6	0,7	0,7	11,0	0,3	0,3	4,5
Acide glutamique							
6,6	9,0	2,2	1,6	24,0	0,8	0,59	8,9
Lysine							
6,6	9,1	1,2	0,88	13,0	0,5	0,36	5,5
Arginine							
6,6	7,6	0,5	0,43	6,6	0,2	0,17	2,6
Histidine							
6,6	8,5	0,4	0,31	4,7	0,2	0,15	2,3
Proline							
6,6	11,5	1,0	0,57	8,7	0,6	0,34	5,2
β-Alanine							
6,6	14,8	1,3	0,58	8,1	0,4	0,18	2,7
6,6	14,8	1,5	0,66	10,0	—	—	—

sommes arrivés à la technique permettant de supprimer la formation d'acétaldéhyde à partir de l'acide aspartique et de la sérine. D'après *Denigès* en effet, l'acide malique, traité à chaud par une quantité suffisante de MnO_4K, donne lieu à la formation d'acétaldéhyde, accompagnée par un dégagement de CO_2; c'est là une réaction brutale; mais si on ajoute à la solution d'acide malique, du permanganate, avec précaution et en quantité convenablement calculée, on remarque que la décoloration du

Tableau V.

Production d'acétaldéhyde à partir d'alanine, de sérine et d'acide aspartique en mélange deux à deux. Les réactions sont effectuées selon la technique décrite dans le texte.

I = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant à la totalité de l'acétaldéhyde devant théoriquement se former.

I′ = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant à l'acétaldéhyde devant théoriquement se former à partir de l'alanine seule.

II et II′ = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant à l'acétaldéhyde expérimentalement formé.

Acides aminés traités en mgr.	Sans $(CH_3COO)_2Hg$		II · 100	Avec $(CH_3COO)_2Hg$		II′ · 100
	I	II	I	I′	II′	I′
Alanine + Ac. aspartique						
6,6 + 6,6	24,7	24,2	98,0	14,8	14,0	95,0
6,6 + 6,6	24,7	24,2	98,0	14,8	14,2	96,0
Alanine + Sérine						
6,6 + 6,6	27,4	26,1	95,0	14,8	13,9	94,0
6,6 + 6,6	27,4	26,2	96,0	14,8	14,1	95,0
						II′ · 100 / I
Ac. aspartique + Sérine						
6,6 + 6,6	22,5	20,5	91,0	0,0	0,6	2,7
6,6 + 6,6	22,5	20,3	90,0	0,0	0,5	2,2

réactif se fait sans dégagement notable de CO_2: l'acide malique est simplement oxydé à l'état d'acide oxalacétique. Or ce dernier acide donne avec l'acétate mercurique une combinaison insoluble à chaud; il en résulte que si on ajoute à une solution d'acide malique très étendue, le dixième de son volume d'une solution d'acétate mercurique (à 5 gr. de $[CH_3COO]_2Hg$ et 1 c. c. d'acide acétique pur pour 100) que l'on porte à l'ébullition et que l'on ajoute goutte à goutte du permanganate à 2%, il apparaît dès les premières gouttes un précipité blanc formé par la combinaison mercurielle de l'acide oxalacétique provenant de l'oxydation de l'acide malique; cette combinaison mercurielle ne donne plus d'acétaldéhyde. C'est ainsi qu'en présence d'acétate mercurique, l'acide malique, provenant de

l'acide aspartique par désamination, ne donne plus qu'une quantité négligeable d'acétaldéhyde (tableaux IV, V et X).

Il est d'ailleurs remarquable que l'addition d'acétate mercurique bloque également la formation d'acétaldéhyde à partir de l'acide glycérique provenant de la désamination de la sérine. En revanche, des essais faits en partant de l'alanine, nous ont montré que l'acide lactique pro-

Tableau VI.

Dosage spécifique de l'alanine en présence d'un mélange d'acides aminés. Ce mélange est constitué par des poids égaux des acides aminés suivants: glycocolle, cystéine, sérine, valine et leucine.

Oxydation faite en 60 à 70 minutes en présence de $(CH_3COO)_2Hg$.

I = Alanine en mgr.
II = Poids, en mgr., du mélange des acides aminés.
III = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant à l'acétaldéhyde fourni théoriquement par l'alanine.
IV = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant aux aldéhydes expérimentalement formés.
V = Alanine trouvée par colorimétrie, en mgr.
VI = Moyenne des résultats de la colonne V.

I	II	III	IV	V	VI	VI · 100 / I
0,0	20,0	0,0	12,26	0,0	—	—
5,0	20,0	11,2	22,8	4,48 4,56	4,5	90,0
10,0	20,0	22,5	31,8	9,45 9,94	9,7	97,0
15,0	20,0	33,7	43,2	14,22 14,40	14,3	95,0
20,0	20,0	45,0	52,0	19,35 19,50	19,4	97,0
15,0	25,0	33,7	45,9	13,08 14,10	13,6	91,0
10,0	30,0	22,5	37,2	9,30 9.48	9,4	94,0

venant de ce dernier acide aminé donnait quantitativement de l'acétaldéhyde aussi bien en présence qu'en absence d'acétate mercurique, quelle que soit d'ailleurs la concentration en SO_4Mn (2 ou 4%) et la durée de l'oxydation (20 ou 70 minutes) (tableau IV, V, VI, VII, VIII et IX).[1]

[1] Il est évident que l'emploi d'acétate mercurique permet également le dosage de l'acide lactique et de l'acide malique en présence l'un de l'autre.

b) *Obtention quantitative d'acétaldéhyde à partir de l'ensemble alanine + sérine + acide aspartique.*

Il ressort de la discussion précédente que pour obtenir un rendement suffisamment quantitatif en acétaldéhyde à partir de la sérine et de l'acide aspartique, il suffit d'augmenter la concentration en SO_4Mn, et de poursuivre l'oxydation par le permanganate pendant 60 à 70 minutes.

Tableau VII.

Dosage spécifique de l'alanine en présence d'un mélange d'acides aminés. Ce mélange est constitué par des poids égaux des acides aminés suivants: acide aspartique, acide glutamique, phénylalanine, arginine et tryptophane. Oxydation faite en 60 à 70 minutes en présence de $(CH_3COO)_2Hg$.

I = Alanine en mgr.
II = Poids, en mgr. du mélange des acides aminés.
III = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant à l'acétaldéhyde fourni théoriquement par l'alanine.
IV = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant aux aldéhydes expérimentalement formés.
V = Alanine trouvée par colorimétrie, en mgr.
VI = moyenne des résultats de la colonne V.

I	II	III	IV	V	VI	VI · 100 / I
0,0	25,0	0,0	2,6	0,0	—	—
5,0	25,0	11,23	12,6	4,60 4,48	4,55	91,0
10,0	25,0	22,46	24,0	8,29 9,45	8,85	89,0
15,0	25,0	33,69	35,4	13,74 14,22	14,0	93,0
20,0	25,0	44,92	46,8	18,42 19,92	19,2	95,0
10,0	30,0	22,46	24,9	9,54 9,30	9,4	94,0
10,0	35,0	22,46	25,2	9,40 9,20	9,3	93,0

c) *Dosage de l'acétaldéhyde.*

Nous avons vu l'importance du dosage de l'acétaldéhyde au moyen d'une réaction *spécifique* de cet aldéhyde. Notre choix s'est porté sur la réaction qu'il donne lorsque, même très dilué, on le traite par une solution de nitroprussiate en présence de pipérazine; on sait que cette réaction provoque la formation d'une coloration bleu-violet; cette réaction colorimétrique appelle plusieurs remarques:

1° Elle est suffisamment spécifique de l'acétaldéhyde; en effet, parmi tous les aldéhydes autres que l'acétaldéhyde, seul le propionaldéhyde est

Tableau VIII.

Dosage spécifique de l'alanine en présence d'un mélange d'acides aminés. Ce mélange est constitué par des poids égaux des acides aminés suivants: valine, sérine, lysine, proline et histidine.

Oxydation faite en 60 à 70 minutes en présence de $(CH_3COO)_2Hg$.

I = Alanine en mgr.
II = Poids, en mgr. du mélange des acides aminés.
III = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant à l'acétaldéhyde fourni théoriquement par l'alanine.
IV = c. c. d'iode 0,01 *N* correspondant aux aldéhydes expérimentalement formés.
V = Alanine trouvée par colorimétrie, en mgr.
VI = Moyenne des résultats de la colonne V.

I	II	III	IV	V	VI	VI · 100 / I
0,0	25,0	0,0	7,2	0,0	—	—
5,0	25,0	11,2	15,0	4,48 4,79	4,65	93,0
10,0	25,0	22,5	25,8	9,26 9,69	9,5	95,0
15,0	25,0	33,7	36,6	14,07 13,65	13,85	92,0
20,0	25,0	45,0	45,9	18,6 18,6	18,6	93,0
10,0	35,0	22,5	27,0	9,4 9,7	9,55	95,0
10,0	35,0	22,5	28,5	9,2 9,2	9,2	92,0

Tableau IX.

Dosage de l'alanine et de la somme sérine + acide aspartique dans différents mélanges de ces trois acides aminés.

Les réactions sont effectuées selon la technique décrite dans le texte.

I = Acétaldéhyde correspondant théoriquement à la totalité des acides aminés en mgr.
II = Acétaldéhyde trouvé par colorimétrie, en mgr.
I′ = Acétaldéhyde correspondant théoriquement à l'alanine, en mgr.
II′ = Acétaldéhyde trouvé par colorimétrie, en mgr.

Alanine en mgr.	Sérine en mgr.	Ac. aspartique en mgr.	Sans $(CH_3COO)_2Hg$		II · 100 / I	Avec $(CH_3COO)_2Hg$		II′ · 100 / I′
			I	II		I′	II′	
15,0	15,0	0,0	13,70	13,00	95,0	7,42	7,20	97,0
15,0	15,0	15,0	18,67	18,00	96,0	7,42	7,45	100,0
10,0	15,0	15,0	16,20	15,20	94,0	4,95	4,62	93,0
20,0	15,0	15,0	21,15	20,40	96,0	9,90	9,37	95,0

susceptible de la donner; mais la sensibilité de la réaction vis-à-vis de cet aldéhyde est trop faible pour gêner en quoi que ce soit le dosage de l'acétaldéhyde dans les conditions expérimentales réalisées ici; en effet, les limites de la sensibilité de la réaction au nitroprussiate et à la pipérazine correspondent à des dilutions de $^1/_{50\,000}$ pour l'acétaldéhyde et de $^1/_{1000}$ pour le propionaldéhyde.

Tableau X.

Influence de l'acétate mercurique sur la production d'acétaldéhyde à partir de l'acide malique.

Une quantité donnée d'acide malique est traitée dans les conditions indiquées dans le texte par MnO_4K en présence de SO_4Mn pendant 60 à 70 minutes. L'acétaldéhyde formé est dosé colorimétriquement.

Ac. malique en mgr.	Acétaldéhyde théorique mgr.	Sans $(CH_3COO)_2Hg$		Avec $(CH_3COO)_2Hg$	
		Acétaldéhyde trouvé mgr.	%	Acétaldéhyde trouvé mgr.	%
5,0	1,64	1,58	96,0	0,0	0,0
7,5	2,46	2,36	96,0	0,0	0,0

2° La coloration bleue produite par la réaction en question présente l'inconvénient d'être fugace, évoluant assez rapidement en fonction du temps; aussi les mesures colorimétriques nécessitent-elles quelques précautions: ayant fait choix d'une longueur d'onde convenable, bien définie (ici $\lambda = 5600$ Å), on doit suivre quantitativement les variations, en fonction du temps, de son absorption (densité) par la solution colorée; on obtient ainsi une courbe présentant un maximum, ce dernier apparaissant au bout de 2 à 3 minutes et se maintenant constant pendant environ 2 minutes. C'est cette valeur d'absorption maxima qui, traduite en densité, est comparée avec la courbe étalon construite à partir des chiffres du tableau I.

Les tableaux VI, VII et VIII montrent comment la spécificité du dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde permet la détermination quantitative de l'alanine et de la somme sérine + acide aspartique dans des mélanges d'acides aminés.

Résumé.

La méthode indiquée par *Kendall* et *Friedemann* pour le dosage de l'alanine n'est nullement spécifique de cet acide aminé; les modifications que *Fürth* et ses collaborateurs ont apporté à cette méthode dans le but de la rendre spécifique, n'ont atteint ce but que partiellement, et par des moyens compliqués.

Le présent travail montre qu'il suffit d'ajouter à la solution des hydroxyacides provenant de la désamination des acides aminés, le dixième de son volume d'une solution d'acétate mercurique à 5% pour empêcher au

cours de l'oxydation ulterieure par le permanganate, toute production d'acétaldéhyde à partir de la sérine et de l'acide aspartique; dans ces conditions, l'acétaldéhyde formé ne provient plus que de l'alanine. La réaction colorimétrique donnée par l'acétaldéhyde avec le nitroprussiate de soude et la pipérazine, permet d'en faire le dosage spécifique en présence des autres aldéhydes fournis pas les autres acides aminés. Il est ainsi possible de doser l'alanine d'une façon rigoureusement spécifique en présence d'acides aminés quelconques. Cette méthode permet la détermination, à 5% près, de 2 mgr. et plus d'alanine.

En modifiant les conditions d'oxydation par le permanganate (augmentation de la concentration en SO_4Mn, et de la durée d'oxydation) et en supprimant l'addition d'acétate mercurique, on obtient une production quantitative d'acétaldéhyde à partir de l'ensemble alanine + sérine + acide aspartique; il est ainsi possible de doser la somme de ces trois acides aminés en présence d'acides aminés quelconques, et de déterminer, par conséquent, la teneur d'un mélange d'acides aminés quelconques en alanine d'une part et en l'ensemble sérine + acide aspartique de l'autre. Les chiffres obtenus correspondent à 95 à 97% de la teneur réelle en alanine, et à 93 à 95% de la teneur réelle en sérine + acide aspartique.

Zusammenfassung.

Die von *Kendall* und *Friedemann* für die Bestimmung des Alanins angegebene Methode ist für diese Aminosäure keineswegs spezifisch. Die Modifikationen, die von *Fürth* und seinen Mitarbeitern eingeführt wurden, um die Methode spezifisch zu gestalten, erreichen dieses Ziel nur teilweise und durch komplizierte Mittel.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß es genügt, der Lösung der Oxysäuren, die bei der Desaminierung der Aminosäuren entstehen, ein Zehntel ihres Volumens an 5%iger Quecksilberacetatlösung zuzufügen, um die Entstehung von Acetaldehyd aus dem Serin und der Asparaginsäure bei der schließlichen Oxydation mit Permanganat zu verhindern. Der unter diesen Umständen gebildete Acetaldehyd entsteht lediglich aus dem Alanin. Die Farbreaktion, die der Acetaldehyd mit Nitroprussidnatrium und Piperazin gibt, ist spezifisch und ermöglicht eine kolorimetrische Bestimmung in Gegenwart anderer Aldehyde, die aus den anderen Aminosäuren entstehen. Es ist mithin eine streng spezifische Bestimmung des Alanins in Gegenwart irgendeiner anderen Aminosäure möglich. Diese Methode gestattet die Bestimmung von wenigstens 2 mg Alanin bei einer Fehlergrenze von ungefähr 5%. Wenn man die Bedingungen bei der Permanganatoxydation ändert (durch Erhöhen der Konzentration von $MnSO_4$, bzw. der Oxydationsdauer) und das Zufügen von Quecksilberacetat unterläßt, erfolgt die Bildung des Acetaldehyds quantitativ, und zwar aus der Summe Alanin + Serin + Asparaginsäure; es ist auf diese Weise möglich, die Summe dieser drei Aminosäuren in Gegenwart beliebiger anderer Aminosäuren zu bestimmen und daraus den Gehalt eines Gemisches beliebiger Aminosäuren an Alanin einerseits und an der Summe Serin + Asparaginsäure andererseits zu bestimmen. Die erhaltenen Zahlen entsprechen 95 bis 97% des wahren Alaningehaltes und 93 bis 95% des wahren Gehaltes an Serin + Asparaginsäure.

Summary.

The method given by *Kendall* and *Friedemann* for the determination of alanine is by no means specific for this amino acid. *Fürth* and his co-workers introduced some modifications in order to make the method specific. The aim, however, was obtained but partially and by complicated means.

It is shown in the paper present that it is sufficient to add to the solution of the hydroxy-acids formed by desamination of the amino-acids, one tenth of its volume of a 5% mercuric acetate solution, in order to inhibit the formation of acetaldehyde from serine and aspartic acid during the ultimate oxidation by permanganate. Acetaldehyde formed under those circumstances solely originates from alanine. The colour reaction which acetaldehyde gives with sodium nitroprussiate and piperazine, is specific. Thus, a colorimetric determination of acetaldehyde in presence of other aldehydes originating from the other amino-acids, is made possible. It ensues that a strictly specific determination of alanine in the presence of any other amino acid can be performed. This method allows to determine, at least, 2 mgs. of alanine, the limit of error being about 5%. By altering the conditions of the permanganate oxidation (i. e. by augmenting the concentration of manganous sulphate or by extending the time of oxidation) and by omitting the addition of mercuric acetate, acetaldehyde is formed quantitatively as a product of the sum of alanine + serine + aspartic acid. It is possible, in this way, to determine the sum of these three amino acids in presence of any other amino acids and to calculate therefrom the quantity of both alanine and the sum of serine + aspartic acid, contained in a mixture of whatsoever amino acids. The figures obtained represent 95—97% of the true alanine content, and 93—95% of the true content of serine + aspartic acid.

Aus dem Institut für Radiumforschung, Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *St. Meyer*.

Über den Nachweis seltener Erden mittels der Fluoreszenz ihrer zweiwertigen Ionen.

Von

K. Przibram.

(Eingegangen am 10. Dezember 1937.)

In dem unlängst erschienenen Buche von *M. Haitinger* über die Fluoreszenz in der Mikrochemie werden auch unsere Arbeiten über die Fluoreszenz der zweiwertigen seltenen Erden besprochen. Dies bestärkt meine Hoffnung, daß diese Untersuchungen[1] auch für den Mikrochemiker von Interesse sein könnten, und so sei hier kurz ihre Weiterentwicklung geschildert, die in dem genannten Buche nicht mehr berücksichtigt werden konnte.

Zunächst war festgestellt worden, daß die blaue Fluoreszenzbande des Fluorits dem zweiwertigen Europium (Maximum bei 429 mμ),[2] die gelbgrüne Tieftemperaturbande dem zweiwertigen Ytterbium (570 mμ) zuzuschreiben sei: synthetische CaF_2-Präparate, die durch gemeinsames Ausfällen von Calcium und geringen Mengen der betreffenden seltenen Erden aus der Lösung durch Flußsäure gewonnen werden, geben nach Radiumbestrahlung, die reduzierend wirkt, vor der Analysenlampe die genannten Banden, wie schon ohne Spektralanalyse an der Farbe des Leuchtens zu erkennen ist. Daß es sich

[1] Europium: *H. Haberlandt, B. Karlik* und *K. Przibram*: Mitt. Inst. Radium-Forschung Nr. 325a, Wien. Anz. 7. Dez. 1933. Nature **133**, 99 (1934). — *K. Przibram*: Nature **135**, 100 (1934).

Ytterbium: *H. Haberlandt, B. Karlik* und *K. Przibram*: Mitt. Nr. 331a, Wien. Anz. 11. Jan. 1934. — Ausführlichere Mitteilungen: *Dieselben*: Mitt. 336, Wien. Ber. IIa, **143**, 151 (1934); Mitt. 354, Wien. Ber. IIa, **144**, 135 (1935). — *K. Przibram*: Mitt. 355, Wien. Ber. IIa, **144**, 141 (1935).

Nebst Vermutungen über das Samarium: *K. Przibram*: Ztschr. Physik. **102**, 347 (1936); Acta Phys. Polon. **5**, 377 (1936).

Samarium: *K. Przibram*: Mitt. 389a, Wien. Anz. 3. Dez. 1936. — *B. Karlik* und *K. Przibram*: Mitt. 396a, Wien. Anz. 13. Mai 1937.

Thulium: *K. Przibram*: Nature **139**, 329 (1937). — Ausführlicher: *B. Karlik* und *K. Przibram*: Mitt. 399, Wien. Ber. IIa, **146**, 209 (1937).

[2] Schwärzungsmaximum bei Spektralaufnahmen auf Agfa Isopanplatten.

wirklich um die Fluoreszenz der zweiwertigen Formen handelt, erwiesen für den Fall des Europiums Beobachtungen an einem von *G. Jantsch* hergestellten $EuCl_2$-Präparat, das schon ohne Radiumbestrahlung die blaue Bande sehr intensiv zeigt. Bei hinreichendem Europiumgehalt genügt schon reduzierendes Erhitzen der europiumhaltigen CaF_2-Präparate, um diese zur blauen Fluoreszenz zu befähigen; nach oxydierendem Erhitzen tritt wieder die gewöhnliche rote Linienfluoreszenz des Eu(III) auf. Dieser Befund ist von *H. Gobrecht*[1] an europiumhaltigen Boraxperlen bestätigt worden, nur ist nach seinen Angaben die Eu(II)-Bande in der Boraxperle nach Grün verschoben; unsere älteren Versuche[2] mit CaF_2 scheinen ihm entgangen zu sein. Beim Einbau des Europiums in Natriumchlorid durch gemeinsames Eindampfen der Chloridlösungen genügt schon Erhitzen auf etwa 300°, um nach dem Abkühlen vor der Analysenlampe das blaue Leuchten zu geben, also das Europium zur zweiwertigen Form zu reduzieren. Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine Komplexbildung, die häufig anomale Wertigkeitsstufen stabilisiert. In derartigen NaCl-Präparaten ist nun durch das blaue Leuchten eine Eu-Konzentration von der Größenordnung 10^{-6} noch nachweisbar; die Grenzkonzentration scheint zwischen 10^{-6} und $5 \cdot 10^{-6}$ zu liegen. Da das blaue Leuchten an einem Milligramm Substanz leicht zu beobachten ist, wird die Erfassungsgrenze wohl unter 10^{-9} g herabzudrücken sein.

Viele Schwierigkeiten verursachte uns die Deutung einer roten Fluoreszenzbande mancher Fluorite. Sie wurde auch an reinstem synthetisch hergestelltem CaF_2 erhalten, wenn dieses nach starkem Glühen der Radiumbestrahlung ausgesetzt worden war. Eine Verstärkung dieser Bande durch absichtlichen Zusatz verschiedener seltener Erden und anderer Elemente gelang nicht, was darauf hindeutete, daß hier die optimale Konzentration des Phosphorogens sehr tief liegt. Nun zeigt aber auch das Europiumdichlorid von *Jantsch* diese rote Bande (neben der blauen) und man konnte daher an die Möglichkeit denken, daß auch die rote Bande dem Eu(II) zukomme. Eine Reihe von Gründen, insbesondere das Verschwinden der roten Bande und das Bestehenbleiben der blauen bei vorsichtiger Oxydation des $EuCl_2$-Präparates wiesen aber auf das wesentlich labilere Sm(II) als Träger der roten Bande. Die Richtigkeit dieser Zuordnung konnte dann bald durch Wahl des Calciumsulfats als Grundmaterial erwiesen werden. Wird eine gemeinsame Lösung von Calcium und etwas Samarium ($CaSO_4$: Sm = 1 : 10^{-3}) mit Schwefelsäure versetzt, eingedampft und abgeraucht (Temperatur bis nahe an Rotglut), so zeigt das so erhaltene Präparat nach Radiumbestrahlung vor der Analysenlampe ein strahlend rotes Leuchten mit einer Bande, deren Lage mit

[1] *H. Gobrecht*: Ann. Physik **28**, 683 (1937).
[2] Siehe Mitt. Nr. 336, S. 155.

jener der roten Fluoritbande nahe zusammenfällt (619 mμ). 10^{-3} scheint hier das Optimum der Konzentration zu sein, denn Präparate mit 10^{-2} und 10^{-4} Sm leuchten beide etwas schwächer. Die Grenzkonzentration für Samarium in Calciumsulfat wurde zu etwa $5 \cdot 10^{-8}$ bestimmt; in Calciumfluorid muß sie wesentlich niedriger liegen, denn Calciumsulfat ohne Samariumzusatz, das aus demselben Ca-Präparat wie unser „reines" CaF_2 hergestellt worden ist, zeigt nach Erhitzen und Radiumbestrahlung keine Spur des roten Leuchtens, während das Calciumfluorid nach der selben Behandlung recht lebhaft rot fluoresziert. Die Sm-Konzentration im „reinen" CaF_2 dürfte also weniger als $5 \cdot 10^{-8}$ betragen. Die Anwesenheit solcher Spuren von Samarium im CaF_2 ist nicht verwunderlich, ist doch die mittlere Konzentration des Samariums in der Erdrinde etwa 10^{-6} (der Atomanzahl nach), die geochemische Verwandtschaft der seltenen Erden zum Calcium nach *V. M. Goldschmidt* sehr groß und eine besonders weitgehende Abtrennung der seltenen Erden bei der Herstellung des CaF_2 nicht anzunehmen.

Da nach *Jantsch* außer Europium, Ytterbium und Samarium auch noch Thulium bei Reduktion wenigstens spurenweise Bildung zweiwertiger Ionen erkennen läßt, so konnte man hoffen, daß auch mit Tu-haltigem Material nach Radiumbestrahlung auffallende Fluoreszenzbanden erhalten werden könnten. Diese Hoffnung hat sich bei Benützung eines uns freundlichst durch Vermittlung des Herrn Dr. *P. Hoernes* von der Degea in Berlin zur Verfügung gestellten Tu-Präparates erfüllt. Calciumsulfat, dem so wie früher das Samarium, jetzt 10^{-3} Teile Thulium zugesetzt worden waren, zeigte nach Radiumbestrahlung, zwar nicht bei Zimmertemperatur, wohl aber (analog dem Ytterbium!) bei Kühlung mit flüssiger Luft vor der Analysenlampe eine intensiv rote Fluoreszenz. Die Bande hat innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Lage wie die Sm-Bande, aber eine inverse Temperaturabhängigkeit und, auch bei derselben Temperatur, eine geringere Breite. Calciumsulfat mit nur 10^{-8} Teile Thulium leuchtet noch merklich rot.

Bemerkt sei noch, daß bei den vorliegenden Versuchen die Bestrahlung mit der β-γ-Strahlung eines Präparates von 610 mg Radium-Element als Chlorid in etwa 1 cm von der Präparatachse meist über Nacht erfolgte, daß aber im Hinblick auf die Stabilität der so gebildeten Fluoreszenzzentren bei entsprechender Verlängerung der Bestrahlungsdauer ein weit schwächeres Radiumpräparat ausreichen wird, und daß selbstverständlich die Radiumstrahlung durch Röntgenstrahlen und wohl auch durch hinreichend kurzwelliges Ultraviolett (Funkenlicht) wird ersetzt werden können.

Zweck dieser Zeilen ist nur, die Mikrochemiker auf diese Fluoreszenz der *zweiwertigen* seltenen Erden[1] aufmerksam zu machen; ein Urteil da-

[1] Über den analytischen Nachweis der seltenen Erden mittels der Fluoreszenz ihrer *dreiwertigen* Ionen haben *M. Haitinger* (Wien. Ber. IIa, **142**, 339 [1933]) und *H. Gobrecht* und *R. Tomaschek* (Ann. Physik **29**, 324, 1937) Angaben gemacht.

rüber, ob sich darauf eine praktische Methode aufbauen läßt, muß ihnen überlassen bleiben. Insbesondere wäre noch der Einfluß anderer Verunreinigungen und der Präparationsbedingungen systematisch zu untersuchen, doch scheinen mir durch die Fluoreszenz der zweiwertigen seltenen Erden schon die folgenden Möglichkeiten gegeben:

1. Beurteilung des Reinheitsgrades von $EuCl_2$-Präparaten (*Jantsch*): bei höherem Sm-Gehalt dominiert die rote Sm-Bande; erst bei weitergehender Reinigung tritt die blaue Eu-Bande hervor. Neuerdings hat mir Prof. *Jantsch* in dankenswertester Weise ein von ihm reduziertes $EuCl_2$ zur Verfügung gestellt, das aus einem von *McCoy* hergestellten und nach *A. S. King* spektroskopisch reinen Eu-Präparat stammt; dieses $EuCl_2$ zeigt auch vor der Analysenlampe nur mehr die blaue Bande ohne eine Spur der roten Sm(II)-Bande oder der Infrarotlinien.

2. Beurteilung der Oxydation eines $EuCl_2$-Präparates bekannten Sm-Gehaltes: nur bei sehr weitgehender Reduktion tritt neben der blauen Eu-Bande auch die rote Sm-Bande auf.[1]

3. Nachweis von Eu durch Einbau und Erhitzen in NaCl.

4. Nachweis von Yb in Fluoriten.

5. Nachweis von Sm in $CaSO_4$, z. B. in gewissen natürlichen Anhydriten.

6. Nachweis von Sm im reinsten CaF_2.

7. Nachweis von Tu in $CaSO_4$.

Zusammenfassung.

Die zweiwertigen Ionen der seltenen Erden sind durch charakteristische Fluoreszenzbanden ausgezeichnet, und zwar Eu durch eine blaue, Yb durch eine gelbgrüne, Sm und Tu durch rote; diese Fluoreszenzbanden können zum Nachweis sehr geringer Mengen dieser Elemente dienen.

[1] Herr *Gobrecht* (l. c. S. 684) hat durch längeres Schmelzen im Vakuum von $EuCl_3$, das er in Übereinstimmung mit meinem früheren Befunde als nicht fluoreszierend angibt, ein Präparat erhalten, das in der Fluoreszenz nur die blaue Bande des Eu(II) zeigt, und erblickt hierin einen Widerspruch zu meinen Beobachtungen an $EuCl_2$-Präparaten von *Jantsch*, bei denen auch rote Banden auftreten. Er scheint zu meinen, daß ich die letzteren für die bekannten roten Linien des Eu(III) gehalten habe. Dies war aber, wie schon aus meiner von Herrn *Gobrecht* zitierten Arbeit hervorgeht, nicht der Fall, in der ich auf das Samarium als wahrscheinlichen Träger der roten Bande hinweise. Der scheinbare Widerspruch rührt wohl daher, daß entweder das *Gobrecht*sche Eu-Präparat weniger Sm enthält als das von mir untersuchte, oder, was ich für wahrscheinlicher halte, beim Schmelzen im Vakuum ist wohl das Eu, nicht aber das spurenweise im Eu-Präparat enthaltene Sm in die zweiwertige Form übergeführt worden, die ja beim Sm wesentlich labiler ist als bei Eu. So kann ich also in den erwähnten Angaben des Herrn *Gobrecht* nur eine Bestätigung unserer Befunde erblicken.

Summary.

The bivalent ions of the rare earths show characteristic fluorescence bands, Eu a blue one, Yb a yellow-green one, Sm and Tu red ones; these fluorescence bands can be used to detect very minute quantities of the elements above mentioned.

Résumé.

Les ions bivalents des terres rares possèdent des bandes de fluorescence charactéristiques. Eu a une bande bleue, Yb une bande d'un vert jaunâtre, Sm et Tu une bande rouge; ces bandes de fluorescence peuvent servir à la diagnose de quantités minimes de ces éléments.

Sammelreferat.

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

Das Jod.

Seine mikroanalytische Bestimmung in organischen Substanzen.

Von

Th. Leipert.

(Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

Einleitung.

Die Jodbestimmung im Sinne der klassischen Mikroelementaranalyse *Pregls* bietet keine besonderen Schwierigkeiten, lassen sich doch *kleine Mengen* von 1 bis 2 mg Jod in 3 bis 5 mg einer definierten organischen Substanz sehr genau erfassen. Die Schwierigkeiten beginnen erst, wenn das Jod als Spurenelement neben einem organischen Ballaststoff auftritt, also bei der Bestimmung *kleinster Jodmengen*, wie sie sich überall in organisiertem Material finden. Gerade diese Jodspuren sind es, denen sich das Interesse der Physiologen zuwendet, seit wir durch die grundlegenden Arbeiten *Th. v. Fellenbergs*[1] über das ubiquitäre Vorkommen des Jods und seine Bedeutung unterrichtet sind. Mengenmäßig ist der Sprung von der klassischen Mikroanalyse des Jods zur Bestimmung einer Jodspur von 1 γ rund dreißigmal größer als es etwa der Sprung von der Makro- zur Mikroelementaranalyse war. Doch nicht die Kleinheit der zu bestimmenden Jodmenge von $1 \cdot 10^{-6}$ g erschwert ihren quantitativen Nachweis. Die zur Verfügung stehenden Reaktionen gestatten noch die Erfassung von $5 \cdot 10^{-7}$ g, ja sogar von $1 \cdot 10^{-7}$ g Jod. Das Problem liegt vielmehr bei der Frage: Wie beseitigt man den ungeheuren organischen Ballast, isoliert das Jod und bringt es in die Form, die dann seine einfache quantitative Bestimmung gestattet?

---

[1] *Th. v. Fellenberg*: Biochem. Ztschr. **139**, 371 (1923); **152**, 116 (1924); **160**, 210 (1925); **184**, 85 (1927); **188**, 339 (1927); **224**, 170 (1930); Mikrochemie, **1**, 242 (1929). Referat.

Methodisch sind dabei zwei Aufgaben zu lösen:

I. Zerstörung der organischen Substanz und Isolierung des Jods aus den Rückständen, ohne daß Verluste eintreten.

II. Quantitative Bestimmung des nunmehr in anorganischer Bindung vorliegenden Jods.

Die Zerstörung der organischen Substanz gelingt leicht, wenn es sich um wenige Milligramm handelt, wie sie bei der *Mikroelementaranalyse des Jods* vorliegen, sie führt aber zu außerordentlichen Schwierigkeiten, wenn eine *Jodspur in organisiertem Material* quantitativ bestimmt werden soll.

Die Mikroelementaranalyse des Jods.

F. Pregl[1] hielt sich an bewährte Methoden der Makroanalyse. Er zerstört die organische Substanz im Mikrobombenrohr nach *Carius* mit Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat und bringt das ausgefällte Jodsilber zur Wägung. Ausgezeichnet bewährt sich auch die Verbrennung im Perlenrohr. Die Verbrennungsgase streichen über einen Platinkontakt und passieren schließlich zur Absorption des Jods eine Schicht von Glasperlen, die mit sulfithaltiger Sodalösung benetzt sind. In der Spülflüssigkeit bestimmte *Pregl* das Jod gleichfalls gravimetrisch. Eine vollkommenere und einfachere Veraschung läßt sich kaum denken. Nur die gravimetrische Bestimmung des Jods befriedigte wenig, da die geringste Verunreinigung des Jodsilberniederschlages zu Fehlresultaten führte; entfallen doch mehr als 50% des gewogenen Jodsilberniederschlages auf das Jod. *Th. Leipert*[2] (1929) bestimmte daher das Jod der Spülflüssigkeit maßanalytisch nach *L. W. Winkler*,[3] indem er es zu Jodat oxydierte und dieses mit Jodid umsetzte. Zur Oxydation dient Bromwasser, dessen Überschuß durch Wasserdampf abgeblasen wird. In Anlehnung an ein Verfahren von *F. Vieböck* und *C. Brecher*[4] läßt sich die Methode weiter vereinfachen[5]. Das Jod der Spülflüssigkeit wird durch eine Lösung von Brom in einem Gemisch von Natriumacetat und Eisessig oxydiert und das überschüssige Brom durch Ameisensäure entfernt. In gleicher Weise arbeitet *W. Münster*.[6] *P. L. Kirk* und *K. Dod*[7] oxydieren ebenfalls in essigsaurer Lösung mit Brom-

[1] *F. Pregl-H. Roth*: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl, Berlin 1935. S. 114.

[2] *Th. Leipert*: Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift 266 (1929); Biochem. Ztschr. **261**, 436 (1933); **270**, 448 (1934); **293**, 99 (1937).

[3] *L. W. Winkler*: Ztschr. analyt. Chem. **39**, 81 (1900); Ztschr. angew. Chem. **28**, 495 (1915).

[4] *F. Vieböck* und *C. Brecher*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

[5] Vgl. *A. Friedrich*: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Wien-Leipzig. 1933. S. 102.

[6] *W. Münster*: Mikrochemie **8**, 23 (1933/34).

[7] *P. L. Kirk* und *K. Dod*: Mikrochemie **12**, 179 (1935).

wasser, verkochen aber den Bromüberschuß teilweise und beseitigen den Rest durch Salicylsäure oder Phenol. Die maßanalytische Methode im Anschluß an die Verbrennung im Perlenrohr gibt sehr genaue Werte und ist derart einfach durchzuführen, daß die unbefriedigenden Ergebnisse von *J. L. Goldberg*[1] wohl nur so zu erklären sind, daß er in zu saurem Medium oxydierte. *H. Doering*[2] (1937) versucht in jüngster Zeit die maßanalytische Bestimmung des Jods auch im Cariusaufschluß durchzuführen. Die Substanz wird im Bombenrohr mit Salpetersäure unter Zusatz von Mercurinitrat zersetzt. Die Oxydation zu Jodsäure erfolgt durch eine Lösung von Chlorkalk, dessen Überschuß durch Formiat beseitigt wird.

Die Jodbestimmung in organisiertem Material.

Die Versuche, ein organisiertes Material zu veraschen, ohne daß Jod verloren geht, führten zur Ausbildung von zwei Grundmethoden: zur Methode der *trockenen Veraschung* und zur Methode der *feuchten Veraschung*. Die Zerstörung der organischen Substanz kann dabei in offenen Gefäßen oder im geschlossenen System erfolgen; doch haben sich auch Kombinationen dieser Verfahren bewährt. Um diese Grundmethoden hat sich eine reichhaltige Literatur der „Ratschläge" und „Modifikationen" angehäuft, die in ihrer Gesamtheit nur eines zeigt: *Die Bestimmung kleinster Jodmengen in biologischem Material stellt an den Analytiker die höchsten Anforderungen an Exaktheit und nur genauestes Arbeiten verbürgt einen Erfolg.*

Die trockene Veraschung in offenen Gefäßen.

Die Substanz wird in offener Schale mit Pottaschelösung oder Kalilauge versetzt und nun über freier Flamme, auf dem Sandbad oder in besonderen Öfen vorsichtig verkohlt. Den kohligen Rückstand extrahiert man mit Wasser, filtriert und verascht ihn neuerdings nach Alkalizusatz. Der Prozeß wird wiederholt, bis die Asche weißgebrannt ist. Zusätze von Oxydationsmitteln sollen die Veraschung erleichtern. Der Asche entzieht man das nun als Jodid vorliegende Jod durch Behandlung mit Alkohol und bestimmt es nach einem der später zu besprechenden Verfahren.

Bereits *A. Chatin*[3] arbeitete nach diesem Verfahren, als er in pflanzlichem und tierischem Material Jodspuren nachwies und eine Jodmangeltheorie für die Entstehung des Kropfes aufstellte. Seine Befunde wurden zum Teil bestätigt — *Rabourdin*[4] wies mit ähnlicher Methode das Jod

[1] *J. L. Goldberg*: Mikrochemie **8**, 161 (1934).

[2] *H. Doering*: Biochem. Ztschr. **280**, 442 (1935); **290**, 272 (1937); Klin. Wchschr. **1936**, 1010; Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1887 (1937).

[3] *A. Chatin*: Compt. rend. Acad. Sciences **82**, 128 (1876); Ztschr. analyt. Chem. **15**, 458 (1876).

[4] *Rabourdin*: Compt. rend. Acad. Sciences **31**, 784 (1850); Liebigs Ann. **76**, 375 (1850).

im Lebertran nach —, vielfach aber wurde ihnen widersprochen, bis *E. Baumanns*[1] Entdeckung vom physiologischen Vorkommen des Jods in der Schilddrüse die alten Befunde *Chatins* in neuem Licht erscheinen ließ. *Baumann* zerstörte die Schilddrüsensubstanz durch Schmelzen mit Natron und Salpeter. Der Jodnachweis ließ sich hier bei dem hohen Jodgehalt der Schilddrüse sogar durch Silberfällung führen. Aber schon *P. Bourcet*[2] glaubt mit der Methode der offenen Veraschung Jodspuren bis zu 0,03 mg in 100 g organischen Materials bestimmen zu können. *R. Bernier* und *G. Péron*[3] zerstören bei ihren Jodanalysen in Blut und Harn die organische Substanz gleichfalls durch Behandlung mit Kalilauge und vorsichtiges Kalzinieren. Allerdings bestimmten sie in den Körperflüssigkeiten nur zugesetztes Jod. Inzwischen hatte *A. Hunter*[4] die Erfassungsgrenze des Jods weiter herabgesetzt. Er veraschte durch Schmelzen mit einem Gemisch von Pottasche, Soda und Salpeter und bestimmte im Schmelzrückstand noch 0,01 mg Jod. Seine Befunde wurden von *A. Seidell*[5] und von *A. T. Cameron*[6] bestätigt und erweitert. *F. Blum* und *R. Grützner*[7] veraschen durch eine Sodaschmelze unter Zusatz von Bariumsuperoxyd. Auch *G. Fendler* und *W. Stüber*,[8] *E. Winterstein*[9] und später *R. Fabre* und *H. Pénau*,[10] schließlich *R. v. Bodo*[11] bedienten sich der Veraschung in offenen Gefäßen. Sie alle arbeiteten jedoch noch nicht mit den extrem niederen Jodmengen, deren Bestimmung erst möglich wurde, als die Methode der offenen Verbrennung durch zwei Forscher, unabhängig voneinander, auf eine moderne Grundlage gestellt wurde, durch *E. C. Kendall*[12] und *Th. v. Fellenberg* (vgl. S. 73, Fußnote 1).

Um kleinste Jodmengen bis zu 1 γ herab quantitativ zu erfassen, muß verhindert werden, daß Jod durch Überhitzung des Materials verloren geht. Es muß aber auch vermieden werden, daß Jod durch unreine Reagenzien eingeschleppt werde und einen Jodgehalt vortäusche, der gar nicht vorhanden ist. Sparsamer Gebrauch und sorgfältige Reinigung der Reagenzien werden zur Pflicht gemacht.

[1] *E. Baumann*: Ztschr. physiol. Chem. **21**, 319 (1895).
[2] *P. Bourcet*: Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 1120 (1899).
[3] *R. Bernier* und *G. Péron*: Journ. Pharmac. Chim. **3**, 242 (1911); **4**, 151 (1911).
[4] *A. Hunter*: Journ. biol. Chemistry **7**, 321 (1910).
[5] *A. Seidell*: Journ. biol. Chemistry **10**, 95 (1911).
[6] *A. T. Cameron*: Journ. biol. Chemistry **18**, 335 (1914).
[7] *F. Blum* und *R. Grützner*: Ztschr. physiol. Chem. **85**, 429 (1913).
[8] *G. Fendler* und *W. Stüber*: Ztschr. physiol. Chem. **89**, 123 (1914).
[9] *E. Winterstein*: Ztschr. physiol. Chem. **104**, 54 (1918).
[10] *R. Fabre* und *H. Pénau*: Journ. Pharmac. Chim. **27**, 81 (1923); Bull. Soc. Chim. biol. **5**, 341 (1923); Ber. ges. Physiol. **22**, 272 (1924).
[11] *R. v. Bodo*: Biochem. Ztschr. **161**, 401 (1925).
[12] *E. C. Kendall*: Journ. biol. Chemistry **43**, 149 (1920).

Kendall (loc. cit.) setzt, um Überhitzung des Materials zu vermeiden den Veraschungstiegel, der die mit Lauge behandelte Substanz enthält, in einen größeren Eisentiegel auf eine Sandschicht und erhitzt nur den äußeren Tiegel, bis die Masse niedergeschmolzen ist. Durch Salpeterzusatz wird die Veraschung vervollständigt. Von jodarmem Material bringen *E. C. Kendall* und *F. S. Richardson*[1] 100 g in einen entsprechend großen Tiegel, behandeln mit Alkali und veraschen in einem eigenen Ofen, sodaß auch hier der Tiegel nie mit der freien Flamme in Berührung kommt. *F. C. Kelly* und *A. D. Husband*[2] bestätigen das Verfahren von *Kendall* in vollem Umfange.

Nach *Fellenberg* wird das organische Material zunächst einer Vorbehandlung unterworfen, die eine gründliche Homogenisierung des Materials mit Alkali bezweckt. Man kocht es mit Pottasche oder erhitzt es im Autoklaven. Fette werden mit alkoholischer Lauge gekocht. Milch wird durch Stehenlassen mit alkoholischer Lauge kalt verseift. Das so vorbehandelte Material wird nun in einer Eisenschale getrocknet und vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt, wobei man jedes Glühen und die Bildung örtlicher Glimmherde vermeidet. Wenn keine Dämpfe mehr entweichen und die Masse geruchlos geworden ist, extrahiert man sie mit Wasser, filtriert und verascht den kohligen Rückstand samt dem Filter neuerdings, bis alle Kohle verbrannt ist. Die wäßrigen Extrakte werden zur Trockene verdampft und ihnen das Kaliumjodid durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol entzogen. Den alkoholischen Extrakt dampft man nach Zusatz von wenig Pottasche in einer Platinschale ein, erhitzt vorsichtig bis eben zum Sintern und extrahiert nach dem Erkalten noch einmal mit Alkohol. Nach dem Eindampfen dieses Extrakts bleibt ein äußerst geringer Salzrückstand in der Schale zurück. Zur Zerstörung geringster organischer Reste wird die Schale gerade nur durch die Flamme gezogen. Jedes Glühen ist zu vermeiden. Der zurückbleibende, das Jodid enthaltende Salzrest wird in Wasser gelöst und der quantitativen Bestimmung zugeführt. *Fellenberg* selbst weist auf die Möglichkeit von Jodverlusten nach seinem Verfahren hin, die mit der Rauchbildung, vor allem aber mit dem nachträglichen Erhitzen in offener Schale zusammenhängen.

Die *Fellenberg*-Methode hat sich in der Hand vieler Autoren bewährt (*W. H. Veil* und *A. Sturm*,[3] *F. Kieferle* u. Mitarb.,[4] *H. Bleyer*,[5] *J. Leitch* und *J. A. Henderson*[6]). *E. Jochmann*[7] zerstört die organischen Reste

[1] *E. C. Kendall* und *F. S. Richardson*: Journ. biol. Chemistry **43**, 161 (1920).

[2] *F. C. Kelly* und *A. D. Husband*: Biochemical Journ. **18**, 951 (1924).

[3] *W. H. Veil* und *A. Sturm*: Dtsch. Arch. klin. Med. **147**, 166 (1925).

[4] *F. Kieferle* und *Kettner-Zeiler-Hanusch*: Milchwirtschaftl. Fortschr. **4**, 1 (1927).

[5] *H. Bleyer*: Biochem. Ztschr. **170**, 265 (1926).

[6] *J. Leitch* und *J. A. Henderson*: Biochemical Journ. **20**, 1003 (1926).

[7] *E. Jochmann*: Biochem. Ztschr. **194**, 454 (1928).

durch Erhitzen mit einer Spur Salpeter. *G. Lunde, K. Closs* und *J. Böe*[1] haben das Verfahren weitgehend schematisiert (s. a. *G. Lunde*[2]). Auch zur Jodbestimmung in Böden wurde es herangezogen (*C. E. Hercus, W. N. Benson* und *C. L. Carter*,[3] *E. McCarrison, C. Newcomb, B. Viswanath* und *R. V. Norris*,[4] *R. L. Andrew*.[5] *C. Newcomb* und *G. Sankaran*[6]) und zur Jodbestimmung in Kohle (*R. Köhler*[7]). Selbst in stark eisenhaltigem Material versagt es nicht (*K. Wülfert*[8]). In den verschiedensten Nahrungsmitteln läßt sich Jod nach *Fellenberg* bestimmen (*A. Mayrhofer* u. Mitarb.[9, 10]), selbst die Jodspuren im Blute lassen sich so quantitativ erfassen (*H. A. A. Aitken*,[11] *C. B. Davis* und *G. M. Curtis*,[12] *H. S. Perkin*,[13] *F. J. Phillips* und *G. M. Curtis*[14]). *J. Belucci* und *R. Vigni*[15] befeuchten bei ihren Blutanalysen den kohligen Rückstand mit Wasserstoffsuperoxyd, um dann beim weiteren Erhitzen eine leichtere Verbrennung der Kohle zu erzielen. Genaue Angaben über die bei der Veraschung einzuhaltenden Temperaturen und die Art der Erhitzung machen *E. N. Allott, J. A. Dauphinee* und *W. H. Hurtley*,[16] auf die sich auch *C. O. Harvey*[17] stützt, der die *Fellenberg*sche Methodik einer eingehenden Prüfung unterzieht und sie als Standardmethode für England vorschlägt. *Harvey* verascht bei allmählich steigender Temperatur. Das Material wird mit Alkali auf dem Wasserbad eingetrocknet, dann wird es erhitzt: 1 Stunde im Ofen bei 150 bis 160°, 2 Stunden auf dem elektrischen Sandbad bei 400 bis 420° und 1 Stunde im elektrischen Ofen bei 480 bis 500°. Nach der Extraktion mit Wasser wird der kohlige Rückstand in gleicher Weise weiter verascht.

---

[1] *G. Lunde, K. Closs* und *J. Böe*: Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift 281 (1929).

[2] *G. Lunde*: Mikrochemie **1**, 337 (1929). Referat.

[3] *C. E. Hercus, W. N. Benson* und *C. L. Carter*: Journ. ind. Hygiene **24**, 321 (1925).

[4] *E. McCarrison, C. Newcomb, B. Viswanath* und *R. V. Norris*: Indian Journ. med. Res. **15**, 207 (1927).

[5] *R. L. Andrew*: Analyst **55**, 269 (1930).

[6] *C. Newcomb* und *G. Sankaran*: Indian Journ. med. Res. **18**, 557 (1930).

[7] *R. Köhler*: Mitt. Lab. Preuß. Geol. Landesanst. Nr. 13, 1 (1931); Chem. Ztrbl. **1931 II**, 748.

[8] *K. Wülfert*: Mikrochemie **2**, 100 (1930).

[9] *A. Mayrhofer* und *A. Wasitzky*: Biochem. Ztschr. **204**, 62 (1929).

[10] *A. Mayrhofer, Ch. Schneider* und *A. Wasitzky*: Biochem. Ztschr. **251**, 70 (1932).

[11] *H. A. A. Aitken*: Biochemical Journ. **24**, 1456 (1930).

[12] *C. B. Davis* und *G. M. Curtis*: Journ. Lab. clin. Med. **18**, 24 (1932).

[13] *H. S. Perkin*: Biochemical Journ. **27**, 1078 (1933).

[14] *F. J. Phillips* und *G. M. Curtis*: Amer. Journ. clin. Path. **4**, 346 (1934).

[15] *J. Belucci* und *R. Vigni*: Gazz. chim. Ital. **64**, 634 (1934).

[16] *E. N. Allott, J. A. Dauphinee* und *W. H. Hurtley*: Biochemical Journ. **26**, 1665 (1932).

[17] *C. O. Harvey*: Med. Res. Counc. spec. Rep., Ser. Nr. 201 (1935).

Die Zerstörung organischer Reste erfolgt durch 2 Minuten langes Erhitzen bei 480 bis 500° im elektrischen Ofen. Häufige Leerbestimmungen müssen ausgeführt werden, um Jodspuren in den Reagenzien, im Filterpapier, aus der Atmosphäre usw. auszuschließen und entsprechende Leerwertkorrekturen zu schaffen.

Nur wenige Autoren halten eine vollständige Veraschung der organischen Substanz für unnötig. *W. Roman*[1] baut das Material durch Kalischmelze nur ab, oxydiert dann mit Permanganat weiter, muß aber schließlich noch mit Tierkohle entfärben. *M. Patnaik*[2] arbeitet ähnlich, beseitigt allerdings nach der Permanganatoxydation und Abtrennung des Braunsteins den organischen Rest vollständig durch weiteres Erhitzen des Rückstandes. Dabei wird das bereits gebildete Jodat zwar wieder reduziert, aber die bedenkliche, zu Jodverlusten führende Rauchbildung bleibt aus. Auch *L. Scheffer*,[3] der nur bei 250 bis 300° verascht, glaubt eine vollständige Veraschung vermeiden zu können, korrigiert jedoch später seine Ansicht. Schließlich meint auch *W. Ruff*[4] ohne vollständige Veraschung auszukommen.

Zusammenfassend kann über die Methode der offenen Veraschung gesagt werden: Der geübte Analytiker mag mit ihr zu brauchbaren Werten kommen, allerdings nur wenn er sich nicht auf eine Doppelbestimmung allein verläßt, sondern seine Werte durch eine ganze Analysenreihe stützt. Im allgemeinen jedoch ist die Gefahr eines unkontrollierbaren Jodverlustes bei der offenen Veraschung ganz außerordentlich groß. *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*[5] bestätigen durch ihre neuesten Untersuchungen nur die allgemeine Ansicht, daß es unmöglich erscheint, biologisches Material in offenen Schalen ohne Jodverluste zu zerstören.

Die trockene Veraschung im geschlossenen System.

Um diese Jodverluste nach Möglichkeit auszuschließen, arbeiten viele Autoren im „geschlossenen" System. Die Substanz wird dabei in einem mehr oder minder großen Verbrennungsrohr im Sauerstoff- oder Luftstrom verbrannt und die Verbrennungsgase durch mit Alkali beschickte Vorlagen gesaugt. Feste Substanzen kommen in ein Schiffchen oder in eine Blechrinne; größere Mengen werden zylindrisch gepreßt und durch eine Schraubenvorrichtung in die Verbrennungszone des Rohres vorgeschoben. Biologische Flüssigkeiten müssen vorher eingedampft werden. Öle und pulverförmige Substanzen kann man in das Rohr hinein zerstäuben. Man macht dieser Art der Veraschung den Vorwurf, es sei nicht

[1] *W. Roman*: Biochem. Ztschr. **207**, 416 (1929).
[2] *M. Patnaik*: Indian Journ. med. Res. **21**, 237 (1933).
[3] *L. Scheffer*: Biochem. Ztschr. **228**, 426 (1930); **247**, 418 (1932).
[4] *W. Ruff*: Biochem. Ztschr. **287**, 40 (1936).
[5] *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*: Biochemical Journ. **31**, 2128 (1937).

möglich, in einem geschlossenen System die Regulierung der Veraschung so in der Hand zu haben, daß es nicht zu übermäßiger Rauchentwicklung oder gar zur Bildung teeriger Produkte käme. Rauch durchschlägt die Vorlagen. Sein Zurückhalten erfordert besondere Rauchfilter. Die Bildung von Teer muß durch geeignete, besonders reichliche Sauerstoffzufuhr, eventuell durch Einschaltung eines Platinkontaktes vermieden werden. Spuren von organischer Substanz gelangen jedoch stets in die Vorlagen und müssen nachträglich zerstört werden. Da dieses Zerstören bei vielen Autoren durch Erhitzen der Eindampfrückstände in offener Schale erfolgt, wird das allzulaut betonte Prinzip des geschlossenen Systems meist gar nicht konsequent durchgeführt. Die Methode der Veraschung im Rohr übernimmt dabei gerade den kritischesten Punkt der offenen Veraschung, an dem Jodverluste am leichtesten vorkommen.

Das Verfahren wurde in Amerika von *J. F. McClendon*[1,2,3,4] und seiner Schule (*R. E. Remington* u. Mitarb.[5,6]) entwickelt. *McClendon* verbrennt in einem weiten Quarzrohr, das auf der einen Seite offen bleibt, während das andere Ende rechtwinklig abgebogen ist, sich verengt und in ein Absorptionsgefäß taucht. Verascht wird mit einem großen Überschuß an Sauerstoff, einerseits, um Ruß- und Teerbildung zu vermeiden, anderseits, um zu verhindern, daß Außenluft angesaugt werde. Rauch- und Flugasche werden im elektrischen Feld eines Cottrell-Rohres niedergeschlagen. Organische Reste zerstört *McClendon* nachträglich durch Glühen der Eindampfrückstände in einem kleinen Quarzrohr. In jüngster Zeit beschreiben *J. F. McClendon, A. C. Bratton* und *R. V. White*[7] ein Verfahren zur Blutjodbestimmung, bei dem die Verbrennung in einem Platinrohr erfolgt und die Abgase noch über eine Reihe von Platinspiralen hinwegstreichen müssen, bevor sie in die mit Natronlauge und Bisulfit beschickten Vorlagen gelangen. Die kostspielige Verwendung von größeren Quarzröhren oder gar Platinröhren hat sich in Europa begreiflicherweise nicht einbürgern können.

---

[1] *J. F. McClendon*: Journ. biol. Chemistry **60**, 289 (1924); Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1093 (1928).

[2] *J. F. McClendon* und *R. E. Remington*: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 394 (1929).

[3] *J. F. McClendon, R. E. Remington, H. v. Kolnitz* und *R. Rufe*: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 541 (1930).

[4] *J. F. McClendon, R. H. Hamilton* und *Holdridge Curtis*: Journ. biol. Chemistry **105**, LVIII (1934).

[5] *R. E. Remington, J. F. McClendon, H. v. Kolnitz* und *F. B. Culp*: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 980 (1930).

[6] *R. E. Remington, J. F. McClendon* und *H. v. Kolnitz*: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1245 (1931).

[7] *J. F. McClendon, A. C. Bratton* und *R. V. White*: Journ. biol. Chemistry **119**, LXVII (1937).

J. Schwaibold[1] (*J. Schwaibold* und *B. Harder*[2]) verascht in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr unter Zuhilfenahme eines Platinkontaktes. Der Sauerstoffüberschuß wird hier durch doppelte Zufuhr erzielt. Organische Reste müssen durch vorsichtiges Erhitzen in offener Schale über kleiner Flamme zerstört werden.

J. F. Reith[3] (1930) lehnt sich in seiner Methode an *McClendon* an. Er verbrennt in einem Rohr aus Pyrexglas, daß einen weiten und einen engen Abschnitt aufweist. Das Endstück des engeren Teiles biegt rechtwinklig um und steht mit den Vorlagen in Verbindung. Der Sauerstoffstrom wird mit dem Stiel einer langen Gouda-Tonpfeife direkt auf die im weiten Teil des Rohres in einer Quarzrinne liegende Substanz gerichtet, sodaß eine örtliche Regulierung der Sauerstoffzufuhr ermöglicht wird. Sie muß derart reichlich erfolgen, daß trotz kräftig arbeitender Pumpe von außen keine Luft durch das offene Rohrende angesaugt wird. Die Zerstörung organischer Reste geschah ursprünglich durch einfaches Erhitzen in offener Schale. Neuerdings nehmen *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk* (vgl. S. 79, Fußnote 5) dieses Zerstören in Porzellanschalen unter Salpeterzusatz in einem besonders konstruierten Bronzeblockofen vor. Jodverluste sollen dabei nicht eintreten, wie die Vorversuche ergaben.

Th. v. Fellenberg (1930) hat später sein Verfahren der offenen Veraschung mit einer Verbrennung im Rohr kombiniert. Das Material wird in Eisen- oder Nickelschalen unter Alkalizusatz geschwelt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und die Kohle im Rohr im Luftstrom unter Einschaltung eines Platinkontaktes verbrannt. Zur Zerstörung organischer Reste wird der eingedampfte alkoholische Extrakt im Glasgefäß in einem Muffelofen vorsichtig erhitzt. Nach dem gleichen Prinzip arbeitet auch *A. W. Elmer*.[4]

Zur Jodbestimmung in Böden wurde die Veraschung im Rohr gleichfalls empfohlen (*E. McCarrison* u. Mitarb. (vgl. S. 78, Fußnote 4), *J. S. McHargue* u. Mitarb.,[5] *R. V. Norris* und *D. A. Rama Rao*[6]).

G. McKarns[7] verascht in einem Kolben. Um eine Jodeinschleppung durch die Reagenzien vollkommen auszuschließen, verzichtet er auf jedes Reagens zur Absorption. Er reinigt die Abgase, indem er sie durch ein

[1] *J. Schwaibold*: Chem.-Ztg. **53**, 22 (1929); Ztschr. analyt. Chem. **78**, 161 (1929).

[2] *J. Schwaibold* und *B. Harder*: Biochem. Ztschr. **240**, 441 (1931).

[3] *J. F. Reith*: Biochem. Ztschr. **216**, 249 (1929); **224**, 223 (1930).

[4] *A. W. Elmer*: Biochem. Ztschr. **248**, 163 (1932).

[5] *J. S. McHargue*, *D. W. Young* und *W. R. Roy*: Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **4**, 214 (1932); Chem. Ztrbl. **1932 II**, 3139.

[6] *R. V. Norris* und *D. A. Rama Rao*: Journ. Indian Inst. Science, Ser. A **11**, 75; Chem. Ztrbl. **1928 II**, 2397.

[7] *G. McKarns*: Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **4**, 299 (1932); Ztschr. analyt. Chem. **95**, 269 (1933).

Cottrell-Rohr leitet, und sucht dann das Jod in Vorlagen zurückzuhalten, die mit Aceton-Kohlensäureschnee gekühlt werden. *H. v. Kolnitz* und *R. E. Remington*[1] modifizierten die Methode, verzichteten aber auf Cottrell-Scheider und Ausfrieren und absorbieren das Jod wieder mit Alkali.

In einem Kolben veraschen auch *E. J. Baumann*, *N. Metzger* und *L. K. Baldauf*.[2] Die Substanz befindet sich am Boden des Kolbens in einem Tiegel und wird unter Sauerstoff mittels eines Platinkontaktes elektrisch gezündet. Die Verbrennungsgase passieren zwei Waschflaschen, zwischen die ein Rauchfilter eingeschaltet ist. Die Zerstörung organischer Reste erfolgt ebenfalls im geschlossenen System in einer kleineren Apparatur der gleichen Art.

Oxydierende Zusätze zum Material werden bei der Veraschung im Rohr im allgemeinen vermieden. *G. F. Koppenhöfer*[3] dagegen mischt bei seinen Jodbestimmungen, die methodisch auf *E. Wilke-Dörfurt* zurückgehen, das Material mit Quarzsand und Kaliumpersulfat und verascht im Quarzrohr im Sauerstoffstrom. Auch *J. S. McHargue*, *D. W. Young* und *R. K. Calfee*[4] machen bei ihren Jodanalysen in Pflanzenmaterial Zusätze vom Calcium- und Kupferoxyd.

Methoden der feuchten Veraschung.

Die trockene Veraschung im Rohr muß bei *konsequenter Arbeit im geschlossenen System* theoretische Werte liefern. Der Reagenzienverbrauch und damit die Gefahr einer Jodeinschleppung durch die Reagenzien ist gering. Aber die Methode ist zeitraubend. Das Material bedarf meist einer Vorbehandlung. Gewiß, die Verbrennung im Rohr ist unvergleichlich rascher als die sorgfältige offene Veraschung, wie sie *C. O. Harvey* (vgl. S. 78, Fußnote 17) vorschlägt. Aber die Extraktion der Asche, das Ausspülen der gesamten Apparatur und die damit verbundene Weiterverarbeitung größerer Mengen von Spül- und Absorptionsflüssigkeit, die niemals frei von organischen Resten ist, das alles sind Faktoren, die das Verfahren für Serienbestimmungen wenig geeignet erscheinen lassen. Bei der feuchten Veraschung aber fallen diese Momente kaum ins Gewicht. Allerdings benötigt die nasse Verbrennung größere Mengen von Reagenzien und man fürchtet dabei die erhöhte Gefahr einer Jodeinschleppung. Nun lassen sich die Reagenzien der feuchten Veraschung ebenso reinigen, wie die Reagenzien für die trockene Veraschung und man könnte darüber streiten,

---

[1] *H. v. Kolnitz* und *R. E. Remington*: Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **5**, 38 (1933); Ztschr. analyt. Chem. **94**, 138 (1933).

[2] *E. J. Baumann*, *N. Metzger* und *L. K. Baldauf*: Journ. biol. Chemistry **98**, 405 (1932).

[3] *G. F. Koppenhöfer*: Ztschr. exper. Med. **94**, 57 (1934).

[4] *J. S. McHargue*, *D. W. Young* und *R. K. Calfee*: Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 318 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 II**, 887.

von welcher Seite die größere Gefahr einer Jodeinschleppung droht: Vom Mehrverbrauch an Reagenzien bei der nassen Methode oder von der Häufung der offenen Manipulationen, wie sie die trockene Veraschung mit sich bringt — Ausspülen größerer Apparaturen, Eindampfen größerer Flüssigkeitsmengen, Filtrationen und Extraktionen.

Wilke-Dörfurt[1] bestimmte kleinste Jodmengen in Gesteinen durch dreistündiges Erhitzen des Materials mit konzentrierter Schwefelsäure und Austreiben des Jods durch ein inertes Gas in ein Absorptionsgefäß hinüber.

G. Pfeiffer[2] wendet das Verfahren auf organisches Material an. Er verbrennt die Substanz in einem Corleiß-Kolben mit konzentrierter Schwefelsäure und Perhydrol. Die Abgase, denen das Jod teils elementar, teils als Jodwasserstoff beigemengt ist, passieren noch ein Verbrennungsrohr mit Platinkontakt bevor sie in die Vorlagen gelangen. Die Verbrennung besteht in einem unübersichtlichen Nebeneinander von Oxydationen und Reduktionen. Sie ist so zu leiten und der Perhydrolzusatz so zu bemessen, daß weder Jodat noch allzu reichlich Schwefeldioxyd gebildet wird. Kohlenstoffarmes Material erfordert daher Zusatz besonderer Kohlenstoffträger. Fetthaltiges Material ließ sich nach der ursprünglichen Methode nur unvollständig verbrennen. *Pfeiffer* sah sich daher gezwungen, seine feuchte Veraschung mit einer Verbrennung im Rohr zu kombinieren, ohne allerdings ganz zu verhindern, daß trotz des Platinkontaktes organische Reste in die Vorlagen gelangen (*H. Doering*, vgl. S. 75, Fußnote 2). Die Zerstörung dieser Reste erfolgt durch Erhitzen in offener Schale, sodaß auch bei diesem Verfahren das Prinzip des geschlossenen Systems durchbrochen wird. Apparative Vereinfachungen des sauren Aufschlusses bringen die Methoden von *E. Glimm* und *J. Isenbruch*[3] und die von *H. Lücker*.[4]

Die Methode von *Pfeiffer* hatte in eine Reihe von klinischen Laboratorien Eingang gefunden. Als Schnellmethode, wie sie der Autor selbst bezeichnet, arbeitet sie rasch und gestattet die Durchführung von Serienanalysen. Aber sie enttäuschte die Analytiker, denn sie wies im Blute doppelt so viel Jod nach als jede andere Methode (*E. Glimm* und *J. Isenbruch*,[3] *W. Möbius*,[5] *H. Lücker*,[4] *H. Fasold*[6]). *Pfeiffer* glaubt an unkontrollierbare Jodverluste bei allen übrigen Methoden, doch konnten *Doering* (1935) (vgl. S. 75, Fußnote 2), *H. Paal* und *G. Motz*,[7] *A. Sturm*

[1] *E. Wilke-Dörfurt*: Ztschr. angew. Chem. **40**, 1478 (1927).

[2] *G. Pfeiffer*: Biochem. Ztschr. **195**, 128 (1928); **201**, 298 (1928); **210**, 231 (1929); **215**, 128 (1929); **228**, 148 (1930); **231**, 244 (1931); **241**, 280 (1931); **256**, 214 (1932).

[3] *E. Glimm* und *J. Isenbruch*: Biochem. Ztschr. **207**, 368 (1929).

[4] *H. Lücker*: Dtsch. Arch. klin. Med. **175**, 681 (1933).

[5] *W. Möbius*: Biochem. Ztschr. **253**, 275 (1932).

[6] *H. Fasold*: Ztschr. Kinderheilk. **56**, 408 (1934).

[7] *H. Paal* und *G. Motz*: Klin. Wchschr. **1935 II**, 1291; **1936 I**, 788.

u. Mitarb.[1] und *H. Wilmanns*[2] mit verschiedenen Verfahren den einwandfreien Beweis erbringen, daß die hohen Jodwerte im Blute nur bei Aufarbeitung der nach dem Verfahren von *Pfeiffer* erhaltenen unreinen Endlösungen gefunden werden, daß also dabei zweifellos ein nicht vorhandener Jodgehalt nur vorgetäuscht wird.

Demgegenüber führt die *Chromsäureveraschung nach Leipert* zu absolut reinen Endlösungen. *Th. Leipert* (vgl. S. 74, Fußnote 2) zerstört die organische Substanz durch Erhitzen mit Chromschwefelsäure im offenen Kolben unter Zusatz von Cersulfat als Katalysator. Das Jod wandelt sich dabei in nicht flüchtige Jodsäure um. Daraus wird durch Reduktion mit arseniger Säure elementares Jod freigemacht und dieses durch Wasserdampf in eine alkalische Vorlage übergetrieben. Die Vorteile dieses Verfahrens, das sich in gleicher Weise zur Mikroelementaranalyse wie zur Untersuchung biologischen Materials eignet, sind nicht zu übersehen. Das Destillat ist frei von jeder Spur organischer Substanz. Die vorgelegte Alkalimenge kann bei der Bestimmung kleinster Jodmengen so gering gewählt werden, daß das Destillat nach dem Einengen direkt zur titrimetrischen Bestimmung des Jods verwendet werden kann. Jede nachträgliche Veraschung der Eindampfrückstände entfällt. Fette, ein kritischer Punkt aller anderen Methoden, lassen sich ohne Vorbehandlung quantitativ verbrennen. Beruhen doch die maßanalytischen Fett- bzw. Glycerinbestimmungsmethoden gerade darauf, daß das Fett mit überschüssiger Chromschwefelsäure zerstört und der Chromsäureüberschuß jodometrisch bestimmt wird. Von verschiedenen Autoren wurde das Verfahren leicht modifiziert. *Sturm* u. Mitarb.[1] baute einen Tropfenfänger ein, um ein Herüberreißen von Chromsäurespuren in die Vorlagen zu verhindern. *V. Trevorrow* und *G. J. Fashena*[3] befürchten ein Übergehen von Arsen in die Vorlagen, das bei anschließender *Winkler*-Titration zu Arsensäure oxydiert würde und aus Kaliumjodid ebenfalls Jod frei machen müßte. Sie reduzieren daher mit nicht flüchtiger phosphoriger Säure, obgleich diese in der Reduktionswirkung der arsenigen Säure nachsteht. Nun kann durch entsprechende Destillation ein Übergehen von Arsen sicher vermieden werden (*Leipert* 1937). Abgesehen davon zeigte *Harvey*, der die Störungsmöglichkeiten durch Arsen bei der *Winkler*-Titration im Hinblick auf das ubiquitäre Vorkommen des Arsens in biologischem Material untersuchte, daß selbst gewaltige Arsenmengen von 16 bis 820 γ As_2O_3, mit Bromwasser unter den Bedingungen der *Winkler*-Titration behandelt, auch nach fünfminutenlangem Stehen keine Blaufärbung gaben. *E. J. Baumann* und *N. Metzger*[4] greifen auf die bereits von *Leipert* verwendete Oxalsäure als Reduktions-

[1] *A. Sturm, K. Plötner* und *K. Maaß*: Biochem. Ztschr. **280**, 396 (1935).
[2] *H. Wilmanns*: Biochem. Ztschr. **289**, 41 (1936/37).
[3] *V. Trevorrow* und *G. J. Fashena*: Journ. biol. Chemistry **110**, 29 (1935).
[4] *E. J. Baumann* und *N. Metzger*: Journ. biol. Chemistry **121**, 231 (1937).

mittel zurück. Ob sich allerdings kleinste Jodmengen ohne Wasserdampfdestillation aus dem großen Volumen der Veraschungslösung durch bloßes Lüften und Destillieren quantitativ austreiben lassen (*G. J. Fashena* und *V. Trevorrow*,[1] *E. Baumann* und *N. Metzger*, *C. D. Stevens*[2]), bedarf im Hinblick auf die kürzlich mitgeteilten niederen Blutjodwerte noch der Überprüfung. Bedenken von *G. Pfeiffer* u. Mitarb.[3] gegen die Chromsäureveraschung konnten von *Wilmanns* (vgl. S. 84, Fußnote 2) widerlegt werden, der gestützt auf viele hundert, nach beiden Methoden durchgeführte Analysen zum Schlusse kommt: „daß die *Leipert*-Methode mit der Klarheit des chemischen Geschehens doch den Vorteil einer wesentlich einfacheren und rascheren Handhabung verbindet, als die Bestimmung nach *Pfeiffer*".

H. Doering (vgl. S. 75, Fußnote 2) führt seine feuchte Veraschung nach *Carius* im Bombenrohr durch. Er setzt die ausgefallenen Silberhalogenide mit Zink um, filtriert vom überschüssigen Zink und ausgefällten Silber ab und bestimmt im Filtrat das Jod nach *Winkler*.

Quantitative Bestimmung des Jods.

Nach der Veraschung findet sich das Jod als Alkalijodid in der Vorlage oder es bleibt ganz oder teilweise in der Asche zurück. Man extrahiert es daraus durch Wasser und vereinigt den wäßrigen Auszug mit der Vorlagenflüssigkeit. Je nach der erwarteten Jodmenge wird die gesamte Lösung oder nur ein Teil davon zur Analyse verwendet.

Kleinste Jodspuren müssen vorerst besonders *angereichert* und von anderen beigemengten anorganischen Salzen möglichst befreit werden. Dies gelingt durch *Alkoholextraktion* der Asche und des Eindampfungsrückstandes der Vorlagen, wie es bereits beim Verfahren von *Fellenberg* beschrieben wurde. Etwa entstandenes Jodat ist vorher zu reduzieren. Als Reduktionsmittel dienen arsenige Säure, Sulfit, Hydrazin (*McClendon*, vgl. S. 80, Fußnote 1), *J. H. A. Bouwman* und *J. F. Reith*,[4] *A. Guerbet*,[5] *R. H. Hamilton*[6]). Kalkreiche Aschen behandelt man zweckmäßig mit Säure, macht wieder mit Pottasche alkalisch und extrahiert erst dann (*Lunde* u. Mitarb., vgl. S. 78, Fußnote 1). Die Extraktion kann auch in einem Extraktionsapparat vorgenommen werden (*G. Lunde* und *K. Wülfert*,[7] *A. W. Elmer*, vgl. S. 81, Fußnote 4) oder einfacher noch nach *Reith* und *van Dijk* (vgl. S. 79, Fußnote 5), durch Ausschütteln mit

[1] *G. J. Fashena* und *V. Trevorrow*: Journ. biol. Chemistry **114**, 351 (1936).
[2] *C. D. Stevens*: Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1074 (1937).
[3] *G. Pfeiffer*, *W. Möbius* und *K. Pohl*: Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **181**, 444 (1936).
[4] *J. H. A. Bouwman* und *J. F. Reith*: Ztschr. analyt. Chem. **93**, 102 (1933).
[5] *A. Guerbet*: Journ. Pharmac. Chim. **18**, 258, 262 (1933).
[6] *R. H. Hamilton*: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1592 (1936).
[7] *G. Lunde* und *K. Wülfert*: Endokrinol. **7**, 327 (1930).

Alkohol erfolgen. *D. R. McCullagh*[1] (*B. F. Stimmel* und *D. R. McCullagh*[2]) setzen das Jod aus der nach *Fellenberg* gewonnenen Asche durch Ferrisulfat und Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit und destillieren es in eine Bisulfitlösung über. *McClendon*, *Bratton* und *White* (vgl. S. 80, Fußnote 7) vereinigen die im Platinrohr verbliebene Asche mit der Vorlagenflüssigkeit, die auf ein kleines Volumen gebracht wurde, säuern mit Schwefelsäure an, machen mit Ferrichlorid das Jod frei und destillieren es direkt in Bromwasser über. Beim Verfahren nach *Leipert* erübrigt sich auch bei kleinsten Jodmengen eine Anreicherung; das Destillat wird nur auf ein kleines Volumen eingeengt.

In den Endlösungen kann das Jod grundsätzlich nach zwei Methoden bestimmt werden, durch *Kolorimetrie* und durch *Titration*.

Zur *kolorimetrischen Bestimmung* werden verschiedene Verfahren empfohlen:

1. *Auswertung der Violettfärbung des Jods*, die es in organischen Lösungsmitteln annimmt. Aus dem Jodid der Endlösung macht man das Jod durch ein Oxydationsmittel frei und schüttelt es mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff aus. Zur Oxydation dient in der Regel ein Gemisch aus Nitrit und Schwefelsäure (*Fellenberg*, *McClendon*, *Reith* 1929). Die Wertung erfolgt mit dem bloßen Auge durch Vergleich mit den Jodmengen einer Serie von Stammlösungen, die wie die zu untersuchende Lösung behandelt wurden. Für den Verteilungskoeffizienten muß eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Das Verfahren ist natürlich kein Messen, sondern eine Schätzung mit einer beträchtlichen Fehlerbreite. Selbst bei Verwendung von Mikrokolorimetern befriedigt es gerade bei den kleinsten Jodmengen nicht, da der Einfluß anorganischer Begleitstoffe auf die Intensität und die Nuance der Violettfärbung sowie auf den Verteilungskoeffizienten sehr groß ist (*K. L. Maljaroff* und *W. B. Matskiewitsch*[3]). Daran ändert natürlich auch der Gebrauch von Ausschüttelungsmaschinen (*J. H. Linschoten*[4]) und von eigenen Jodkolorimetern nichts (*L. S. van de Vlugt*[5]).

2. Ein Verfahren, das besonders zur Bestimmung von Jodspuren unter 1 γ vorgeschlagen wurde, beruht auf der *Auswertung der blauen Jod-Stärkereaktion* (*R. G. Turner*,[6] *R. G. Turner* und *M. Z. Weeks*,[7] *Reith* 1929). Man macht das Jod durch ein Oxydationsmittel frei und setzt Stärke zu

[1] *D. R. McCullagh*: Journ. biol. Chemistry **107**, 35 (1934).

[2] *B. F. Stimmel* und *D. R. McCullagh*: Journ. biol. Chemistry **116**, 21 (1936).

[3] *K. L. Maljaroff* und *W. B. Matskiewitsch*: Mikrochemie **7**, 85 (1933).

[4] *J. H. Linschoten*: Chem. Weekbl. **22**, 325 (1925).

[5] *L. S. van de Vlugt*: Chem. Weekbl. **25**, 196 (1928).

[6] *R. G. Turner*: Biol. Chem. **88**, 497 (1930); Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2768 (1930).

[7] *R. G. Turner* und *M. Z. Weeks*: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 254 (1933).

(*G. Lockemann* und *Th. Kunzmann*[1]) oder besser noch, man oxydiert zu Jodat, setzt dieses mit Jodid um und vergleicht die nach Stärkezusatz auftretende Blaufärbung mit der in Standardlösungen. Auch die Brauchbarkeit dieser Methode wird erheblich beeinträchtigt durch ihre Abhängigkeit von äußeren Einflüssen, wie Temperatur, Kaliumjodidmenge und Salzgehalt der Lösung, die entsprechende Korrekturen erfordern (*P. P. T. Sah*,[2] *J. M. Korenmann*,[3] *H. Quincy-Woodard*,[4] *R. W. Teiß*[5]).

3. Auf die *Braunfärbung*, die verdünnte Jodidlösungen *mit Palladiumchlorür* geben, wurde von *R. B. Krauß*[6] ein kolorimetrisches Verfahren aufgebaut. Die mitgeteilten Erfahrungen lassen es zur Bestimmung kleinster Jodmengen wenig geeignet erscheinen [*R. M. Bohn*,[7] *H. Bleyer* (vgl. S. 77, Fußnote 5), *A. Mayrhofer* u. Mitarb. (vgl. S. 78, Fußnote 9), *G. Lunde* u. Mitarb. (vgl. S. 78, Fußnote 1)].

4. Einen neuen Weg der kolorimetrischen Jodbestimmung gehen *G. Endres* und *L. Kaufmann*.[8] Sie oxydieren Jodspuren zu Jodat, setzen dieses mit Kaliumjodid um, destillieren das freigewordene Jod ab und lassen es auf Hydroxylamin einwirken:

$$NH_2OH + 2\,J_2 + H_2O = HNO_2 + 4\,HJ.$$

Die gebildete salpetrige Säure wird mit *Grieß*schem Reagens umgesetzt und der rote Farbstoff im Stufenphotometer gemessen.

5. *A. Saifer* und *J. Hughes*[9] werten die Orangefärbung kolorimetrisch aus, die Jodidlösungen mit Dioxan geben. Da nach Angabe der Autoren die untere Erfassungsgrenze nur 0,1 mg Jod beträgt, eignet sich dieses Verfahren nicht zur Bestimmung kleinster Jodmengen.

Die Methode der Wahl zur Bestimmung kleinster Jodmengen bis zu 1 γ herab ist die *Titration*. Selbst bei Jodmengen unter 1 γ wird man die Kolorimetrie im allgemeinen vermeiden und eher eine größere Menge Untersuchungsmaterial verarbeiten, um eine Titration des Jods noch zu ermöglichen. Die Titration wird als *Zweiphasentitration* (*J. Grange*,[10] *R. Fresenius*[11]) durchgeführt, oder als *Titration* nach *A.* und *F. Duprè*,[12] *L. W. Winkler* (vgl. S. 74, Fußnote 3).

[1] *G. Lockemann* und *Th. Kunzmann*: Ztschr. analyt. Chem. **94**, 385 (1933).
[2] *P. P. T. Sah*: Chem. Ztrbl. **1933 II**, 3163.
[3] *J. M. Korenmann*: Mikrochemie **9**, 25 (1934).
[4] *H. Quincy Woodard*: Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **6**, 331 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 756.
[5] *R. W. Teiß*: Chem. Ztrbl. **1936 II**, 2177.
[6] *R. B. Krauß*: Journ. biol. Chemistry **22**, 151 (1915).
[7] *R. M. Bohn*: Journ. biol. Chemistry **28**, 375 (1917).
[8] *G. Endres* und *L. Kaufmann*: Ztschr. physiol. Chem. **243**, 144 (1936).
[9] *A. Saifer* und *J. Hughes*: Journ. biol. Chemistry **118**, 241 (1937).
[10] *J. Grange*: Journ. prakt. Chem., A. F. **55**, 167 (1852).
[11] *R. Fresenius*: Anleitung zur quantitativen Analyse II, Braunschweig 1875, S. 482.
[12] *A.* und *F. Duprè*: Liebigs Ann. **94**, 365 (1855).

Zur *Zweiphasentitration* schüttelt man das Jod wie zur Kolorimetrie mit einem organischen Lösungsmittel aus, trennt dessen Schicht ab und wäscht sie mit wenig Wasser. Nach dem Überschichten mit Bikarbonatlösung [*R. Fresenius, P. Kuhn* und *A. Loeser*,[1] *A. Guerbet* (vgl. S. 85, Fußnote 5)] oder mit Salzsäure-Citratpuffer (*Reith* 1929) oder auch mit Natriumacetat [*Hercus, Benson* und *Carter* (vgl. S. 78, Fußnote 3)] wird unter kräftigem Umschütteln bis zum Verschwinden der Violettfärbung titriert. Jodmengen von 20 γ aufwärts lassen sich so recht genau bestimmen.

Die *Winkler-Titration* macht sich das Multiplikationsprinzip der Mikroanalyse zunutze, Oxydation zu Jodat und Umsetzung mit Kaliumjodid, wodurch die sechsfache Jodmenge zur Titration kommt:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 6\,J.$$

Grundbedingung für das Gelingen der Titration ist die absolute Reinheit der Endlösung von organischen Resten und von Nitrit. Auf vollständige Veraschung darf daher nie verzichtet werden. Zur Beseitigung des Nitrits hat *Reith* (1929), (*J. F. Reith* und *J. Beus*[2]) mit seiner Azidmethode ein ausgezeichnetes Verfahren angegeben, das von den meisten Autoren übernommen wurde.

Die Oxydation des Jodids zu Jodat wurde von *Winkler* mit *Chlorwasser* durchgeführt. Viele Autoren arbeiten ebenso (*Fellenberg, Jochmann, Veil* und *Sturm, Lunde* u. Mitarb., *Schwaibold*). Chlorwasser hat zwar den Vorteil, Nitrite glatt zu zerstören, ist aber aus mehreren Gründen nicht empfehlenswert (*M. Settimj*,[3] *J. A. Höjer*,[4] *Reith* 1929, *Leipert* 1929, *Harvey*). Es muß stets frisch bereitet werden, da ein Gehalt an Sauerstoffverbindungen des Chlors eine „Restoxydation" gibt und durch rasches Nachbläuen zu hohe Werte liefert. Bei Anwesenheit von Brom entsteht Bromat, das aus Kaliumjodid ebenfalls Jod frei macht. Außerdem sind in salzsaurer Lösung Jodverluste durch Bildung von Chlorjod möglich (*Lunde* u. Mitarb.). Gegen Hypochloritlösungen als Oxydationsmittel [*A. Hunter* (vgl. S. 76, Fußnote 4), *H. W. Brubacker, H. S. van Blarcom* und *N. H. Walker*,[5] *C. W. Geiter*,[6] *H. J. van Giffen*[7]] müssen die gleichen Einwände erhoben werden.

Man gibt daher heute vielfach dem *Bromwasser* den Vorzug (*St. Bugarszky* und *B. Horvath*,[8] *Kendall*, später auch *Fellenberg*). Seine Brauchbarkeit zur Bestimmung kleinster Jodmengen wurde wiederholt eingehend

[1] *P. Kuhn* und *A. Loeser*: Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**, 262 (1928).
[2] *J. F. Reith* und *J. Beus*: Biochem. Ztschr. **279**, 203 (1935).
[3] *M. Settimj*: Ann. Chim. analyt. appl. **18**, 104 (1928).
[4] *J. A. Höjer*: Biochem. Ztschr. **205**, 273 (1929).
[5] *H. W. Brubaker, H. S. van Blarcom* und *N. H. Walker*: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1502 (1926).
[6] *C. W. Geiter*: Amer. Journ. Pharmac. **98**, 352 (1926).
[7] *H. J. van Giffen*: Pharmac. Weekbl. **70**, 910 (1933).
[8] *St. Bugarszky* und *B. Horvath*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **63**, 184 (1909).

untersucht und bestätigt (*Höjer*, *Reith* 1929, *Leipert* 1929, *Harvey*). Der Nachteil des Bromwassers, daß es Nitrite nur unvollkommen zu zerstören vermag, fällt kaum ins Gewicht, da sich Nitrite durch Azid leicht unschädlich machen lassen.

Die Oxydation erfolgt in der Regel in schwach schwefelsaurer Lösung. *Kendall* säuert mit Phosphorsäure an, ebenso *L. v. Cholnoky*,[1] auch *J. Middleton*.[2] In manchen Fällen wird in essigsaurer Lösung gearbeitet (*Reith* 1929, *J. B. McKean*[3]). Auf die Bedeutung des p_H der Lösung für den quantitativen Ablauf der Oxydation und für das Auftreten von Jodverlusten wird stets hingewiesen. Ein p_H von 3 bis 4, also eine Spur saurer als der Umschlagsbereich des Methylorangeindikators, gilt als günstigste Acidität für die Oxydation. Erst vor dem Kaliumjodidzusatz fügt man eventuell noch etwas Säure zu (*R. L. Andrew* und *J. L. Mandeno*,[4] *E. Thomae*[5]).

Der Überschuß des Oxydationsmittels wird durch Kochen entfernt. Über die Kochdauer und ihren Einfluß auf die Zersetzung des Jodats gehen die Ansichten auseinander. *E. Schulek* und *A. Stasiak*[6] schlagen daher vor, den Überschuß des Broms durch Phenol zu beseitigen und *Lunde* u. Mitarb. bestätigen die Brauchbarkeit dieses Verfahrens.

Kleine Jodmengen lassen sich auch durch Oxydation des Jods mit Permanganat in alkalischer Lösung bestimmen (*M. Gröger*,[7] *J. Buchholz*,[8] *Bernier* und *Péron*, *F. A. Pickworth*[9]). Der Permanganatüberschuß wird durch Alkohol beseitigt. Das Verfahren wurde auch zur Bestimmung kleinster Jodmengen versucht. *B. A. Skopintzew*[10] zerstört dabei den Permanganatüberschuß durch Oxalsäure bei einem genau einzuhaltendem p_H von 2,5 bis 3,0, um eine Reduktion des Jodats zu verhindern. *B. Groák*[11] (1934) entfernt das Permanganat in schwach phosphorsaurer Lösung mit Nitrit und dieses wiederum mit Harnstoff. Der Vorteil der Permanganatmethode, daß sie neben der Oxydation zu Jodat auch organische Reste zerstört (*W. Steffens*[12]), wird durch subtile Arbeitsbedingungen wieder aufgehoben.

F. Rappaport und *H. Engelberg*[13] schlagen ein Potenzierungsverfahren vor, derart, daß eine Jodspur nach *Winkler* auf die sechsfache Menge

[1] *L. v. Cholnoky*: Pharmaz. Zentralhalle **65**, 457 (1924).
[2] *J. Middleton*: Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. **2**, 536 (1929); Chem. Ztrbl. **1930 I**, 2285.
[3] *J. B. McKean*: Analyst **61**, 11 (1936).
[4] *R. L. Andrew* und *J. L. Mandeno*: Analyst **60**, 801 (1935).
[5] *E. Thomae*: Ztschr. angew. Chem. **49**, 586 (1936).
[6] *E. Schulek* und *A. Stasiak*: Pharmaz. Zentralhalle **69**, 113, 513 (1928).
[7] *M. Gröger*: Ztschr. angew. Chem. **7**, 52 (1894).
[8] *J. Buchholz*: Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **81**, 289 (1917).
[9] *F. A. Pickworth*: Biochemical Journ. **19**, 768 (1925).
[10] *B. A. Skopintzew*: Ztschr. analyt. Chem. **92**, 175 (1933).
[11] *B. Groák*: Biochem. Ztschr. **175**, 455 (1926); **270**, 291 (1934).
[12] *W. Steffens*: Ztschr. angew. Chem. **39**, 1098 (1926).
[13] *F. Rappaport* und *H. Engelberg*: Mikrochemie **10**, 1 (1934).

gebracht wird. Dieses Jod destilliert man ab und unterwirft es neuerlich der Oxydation, so daß nach Kaliumjodidzusatz bereits die 36fache Menge der ursprünglichen Jodspur vorhanden ist. Dieses Vervielfachen kann wiederholt werden. Über praktische Erfahrungen mit dieser Methode wurde bisher nicht berichtet. Gerade in dem Bereich, wo ihre Anwendung erwünscht wäre, nämlich bei Jodmengen unter 1 γ, gibt sie schwankende Werte.

Als Maßflüssigkeit zur Titration des Jods dient eine $^1/_{250}$ bis $^1/_{500}$n-Thiosulfatlösung, die man aus einer $^1/_{10}$n-Lösung stets frisch bereitet. Ein Herabgehen unter diese Konzentration ist überflüssig und erhöht keineswegs die Genauigkeit. Der Faktor der Lösung wird durch Titration von 1 bis 5 γ Jodid-Ion eingestellt und häufig kontrolliert. Die zu untersuchende Lösung ist dann *in genau der gleichen Weise* zu behandeln wie die Lösungen bei der Titerstellung. Der Faktor schließt so alle Korrekturen für die Empfindlichkeitsgrenze der Jodstärkereaktion, für den verzögerten Indikatorumschlag, für das Volumen und den Salzfehler in sich ein (*Sturm*,[1] *Reith* 1929, *Harvey*). Die Titration mit Pipetten, die entsprechend unterteilt sind, ist längst aufgegeben worden, da wir über einige ausgezeichnete Mikrobüretten verfügen, von denen die von *K. Schwarz*[2] wegen ihrer leichten Handhabung besonders hervorzuheben ist.

Sehr gut dürften sich zur Titration kleinster Jodmengen auch die *potentiometrischen Verfahren* eignen, vor allem schon deshalb, weil sie gegen störende Substanzen in den Endlösungen nicht so empfindlich sind wie die Titration nach *Winkler*. Bei der elektrometrischen Titration wird immer nur das gesuchte Jod bestimmt, während die *Winkler*-Titration nur das von irgendeinem Oxydationsprodukt aus Jodwasserstoff frei gemachte Jod mißt. Durch sorgfältige Reinigung der Endlösung muß hier die Bildung jedes anderen Oxydationsproduktes neben Jodat peinlich vermieden werden.

Die *potentiometrische Titration mit Silbernitrat* allerdings bereitet wegen des in biologischem Material stets vorhandenen Chlors einige Schwierigkeiten. Nach *F. Kieferle* und *E. Erbacher*[3] besteht wohl die Möglichkeit, Jod neben Chlor elektrometrisch zu bestimmen. Es wird jedoch, da das Silberjodid zufolge seiner geringen Löslichkeit zuerst ausfällt, der Potentialsprung durch die Chlorkurve aufgefangen. Diese Autoren titrieren daher mit Mercuriperchlorat. *Paal* und *Motz* (vgl. S. 83, Fußnote 7) (*H. Paal*[4]) helfen sich so, daß sie nach *Pfeiffer* veraschen und dann zur Vorlagenflüssigkeit nur eine geringe Menge Silbernitrat zusetzen, die zwar ausreicht, um alles Jod quantitativ niederzuschlagen, vom Chlor aber nur wenig mitfällt. Den Silberniederschlag zerlegen sie mit Zink und Hydrazin in alkalischer Lösung und filtrieren vom Silber ab. Das Filtrat enthält dann neben dem

[1] *A. Sturm*: Biochem. Ztschr. **200**, 273 (1928).
[2] *K. Schwarz*: Mikrochemie **7**, 1 (1933).
[3] *F. Kieferle* und *E. Erbacher*: Biochem. Ztschr. **201**, 305 (1928).
[4] *H. Paal*: Klin. Wchschr. **1935 II**, 1394.

Jod nur wenig Chlor, so daß bei der Titration mit $^1/_{10000}$n-Silbernitrat der Potentialsprung nach der Ausfällung des Silberjodids ausgeprägter wird.

R. Flatt[1] greift auf ein Verfahren von *S. W. Gorbatscheff* und *J. A. Kassatkina*[2] zurück und titriert das nach *Fellenberg* erhaltene Jodid potentiometrisch, indem er es mit Bromat in salzsaurer Lösung zu Jodchlorid oxydiert. Dabei wird zuerst Jod frei und dieses dann weiter in Jodchlorid umgewandelt. In stark salzsaurer Lösung ist nun der Potentialsprung der zweiten Phase scharf ausgeprägt. Geringste Jodmengen lassen sich so mit einer Fehlerbreite von nur 0,05 γ bestimmen.

Wenn man nun am Schlusse dieser Übersicht die Frage aufwirft, welche der angeführten Methoden ist als die einfachste und doch die genaueste zu empfehlen, dann müßte auch heute die Antwort genau so vorsichtig gehalten sein, wie sie *Fellenberg* vor acht Jahren gab: Gut brauchbar sind jedenfalls mehrere der angeführten Methoden. Diese Vorsicht hängt wohl in erster Linie damit zusammen, daß systematische Vergleiche der einzelnen Methoden untereinander selten angestellt wurden. Wir finden sie nur bei den nassen Aufschlüssen nach *Pfeiffer* und nach *Leipert*. Das entsprach den praktischen Bedürfnissen der Klinik nach einer raschen und doch genauen Blutjodbestimmungsmethode. Den Kliniker interessiert heute nicht so sehr der Jodgehalt als solcher, sondern vielmehr seine Änderungen unter den verschiedensten Einflüssen. Eine derartige Fragestellung erfordert Serienuntersuchungen von Blutproben, die dem Patienten in kurzen Intervallen entnommen werden und es ist einleuchtend, daß langwierige trockene Veraschungsverfahren für das klinische Laboratorium kaum in Frage kommen. Wir vermissen darum auch vergleichende Untersuchungen bei den trockenen Veraschungsverfahren, was ihre Genauigkeit, Geschwindigkeit und Erlernbarkeit anlangt. Man gewinnt den Eindruck, als ob es nur Methoden gäbe, die der Autor beherrscht und mit ihm ein Arbeitskreis, den er vielfach selbst in die Methodik eingeführt hat. Innerhalb dieses Arbeitskreises blühen die „Modifikationen". Jede dieser Arbeitsgemeinschaften schwört auf die eigene Methode und beurteilt die anderen vom Schreibtisch aus. Gewiß soll nicht verhehlt werden, daß die Neueinführung einer zweiten Methode neben einem bereits klaglos arbeitenden Verfahren einen Mehraufwand von Zeit und Geld bedeutet, der für manche Praktiker untragbar und ohne einen Stab von Mitarbeitern nicht zu bewältigen ist. Doch muß nachdrücklich hervorgehoben werden, daß nur vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Methoden nicht aber analytische Inzucht der Erfüllung jener Forderung gerecht werden, die wiederholt erhoben wurde und hier neuerlich betont werden soll: *Einigung auf eine Standardmethode.*

[1] *R. Flatt*: Helv. chim. Acta **17**, 1494 (1934).

[2] *S. W. Gorbatscheff* und *J. A. Kassatkina*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **191**, 104 (1930).

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

P. Haas.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Clark, G. L., Schieltz, N. C. und *Quirke, T. T.* (Dept. of Chemistry, Univ. of Illinois, Urbana, Ill.): A new study of the preparation and properties of the higher oxides of lead. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2305 (1937). Mikrokristallbilder.

Feitknecht, W. (Bern, Chem. Inst. d. Univ.): Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. VI. Über basische Cadmiumchloride. (Exp. bearb. von *Gerber, W.*) Helv. chim. Acta **20**, 1344 (1937). Mikrophotogramme von Kristallen und ihren Vorstufen.

Fischer, H. (Berlin-Siemensstadt): Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre. Angew. Chem. **50**, 919 (1937).

Mahr, C. und *Ohle, H.* (Marburg/Lahn, Chem. Inst. d. Univ.): Die Bestimmung des Bleies in Gegenwart anderer Metalle. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **232**, 224 (1937).

Michalski, E. (Wilno, Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Stefana Batorego): Elektrometryczna metoda miareczkowania związków rtęciawych obok rtęciowych. (Méthode électrométrique de dosage des sels mercureux en présence de sels mercuriques.) Roczniki Chemii **17**, 578 (1937).

---

[1] 15. November 1937 bis 1. Januar 1938. — Hier werden nur Arbeiten angeführt, die methodisch Neues bieten oder alte Arbeitsweisen in neuer Anordnung enthalten. Arbeiten, die wohl neue Ergebnisse irgendwelcher Art bringen, aber chemisch nichts Neues bieten, werden nicht berücksichtigt.

[2] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Angew. Chem.; Chem. Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Perrier, C. und *Segrè, E.* (vorgelegt von *Parravano, N.*) (Istituti di fisica e mineralogia della R. Univ. di Palermo): Alcune proprietà chimiche dell'elemento 43. Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6), **25**, 723 (1937). Zum Teil halbmikro- und mikrochemisch.

Reith, J. F. und *van Dijk, C. P.* (Rijks-Instituut voor de Volksgezondheid, Utrecht): Investigations on the determination of micro-quantities of iodine. Biochemical Journ. **31**, 2128 (1937).

Rivas, A. (Colegio de San José, Valladolid, Spanien: Astrophysik. Lab. der Vatikan. Sternwarte): Eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse (Auszug). Angew. Chem. **50**, 903 (1937).

Rogoziński, F. (keine Ortsangabe): Przyczynki do oznaczania magnezu. (Contributions à la technique du dosage du magnésium.) Roczniki Chemii **17**, 594 (1937).

Schleicher, A. (keine Ortsangabe): Bemerkungen zu der Abhandlung von *E. Reichel*: „Zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden." Ztschr. analyt. Chem. **111**, 3 (1937).

Schneider, H. (Chem. Lab. der Höheren Techn. Staatslehranst. Essen): Qualitative Bestimmung von Nitrat neben Nitrit. Angew. Chem. **50**, 906 (1937). Erfassungsgrenze 1 mg.

Swank, H. W. und *Mellon, M. G.* (Purdue Univ., Lafayette, Ind.): Determination of iron with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 406 (1937).

Szebellédy, L. und *Ajtai, M.* (Kir. magy. Pázmány Péter Tudományegyetem Analytikai és Gyógyszerészkémiai Intézete, Budapest): Vas kimutatása katalysissel. (Eisennachweis durch Katalyse.) Magy. Gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **13**, 791 (1937).

Szebellédy, L. und *Jónás, J.* (ebenda): A nitrátok kimutatása rubrophennél. (Der Nachweis der Nitrate mit Rubrophen.) Magy. Gyógyszerésztudom. Társ. Értesitője **13**, 818 (1937).

Thiel, A. und *van Hengel, E.* (Physikal.-chem. Inst. d. Univ. Marburg): Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie. XVI. Mitteilung: Über die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2491 (1937).

Thompson, S. O., Beamish, F. E. und *Scott, M.* (Univ. of Toronto, Toronto, Ont., Canada): Determination of gold and platinum and detection of platinum. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 420 (1937). Bestimmung halbmikro-, Nachweis mikrochemisch.

Wenger, P., Duckert, R. und *Blancpain, Cl. P.* (Genève, Laboratoires de Chimie analytique et de Microchimie de l'Université): Recherches sur les réactifs organiques susceptibles d'applications à l'analyse minérale. La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif spécifique des cations de l'antimoine. Helv. chim. Acta **20**, 1427 (1937).

White, C. E. und *Lowe, C. S.* (Univ. of Maryland, College Park, Md.): A new fluorescent test for aluminum. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 430 (1937).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Fugassi, P. (Lab. of Physical Chem., Univ. of Wisconsin; Dept. of Chemistry, Carnegie Inst. of Technol., Pittsburgh, Pa.): The photo-oxidation of acetone vapor. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2092 (1937).

Gaubert, P. (keine Ortsangabe): Cristaux liquides obtenus par sublimation. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 997 (1937).

Goodeve, Ch. F. und *Marsh, E. L.* (The Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry, Univ. Coll., London): The thermochemistry of perchloric acid and the perchlorates. Journ. chem. Soc. London **1937**, 1816.

Halban, H. v. und *Seiler, M.* (Zürich, Physik.-chem. Inst. d. Univ.): Über die Stärke der starken Mineralsäuren. Ztschr. physikal. Chem. A **181**, 70 (1937). Enthält eine sehr genaue photoelektrische Titrationsmethode.

Larionov, J. und *Seidel, A.* (Commission for the study of rare earths, Academy of Sci. of the USSR., Leningrad): On the photoluminiscence of the solutions of rare earths salts. Compt. rend. (Doklady) Acad. Sci. URSS., N. F. **16**, 443 (1937).

Moreau, H. (vorgelegt von *Fabry, Ch.*): Étude préliminaire de thermomètres à mercure de précision en quartz fondu. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 967 (1937).

Nelson, O. A. und *Haring, M. M.* (Bureau of Entomology and Plant Quarantine, U. S. Dept. of Agric., Washington, D. C., and the Univ. of Maryland): Calcium arsenates. An investigation into the three-component system calcium oxide-arsenic oxide-water. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2216 (1937). Mikrokristallbilder.

Pavlov, P. N. (Chem. Inst., Odessa): Abhängigkeit der Höhe der polarographischen Welle von der Konzentration des abgeschiedenen Ions und der Begleit-Ionen. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **7** (**69**), 2246 (1937). Zum Teil im Mikrobereich.

Pavlov, P. N. und *Pavlenko, G. S.* (ebenda): Polarographische Bestimmung des Zinks und des Nickels nebeneinander. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **7** (**69**), 2259 (1937). Zum Teil im Mikrobereich.

Piccardi, G. (Ist. di Chim. gener. della R. Univ. di Firenze) (vorgelegt von *Rolla, L.*): Sullo spettro di fiamma dell'europio e sopra la persistenza di tre righe di bassa eccitazione. Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6), **25**, 730 (1937).

Stern, K. G. und *Du Bois, D.* (Laboratories of Physiol. Chem. a. Physiol., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): A spectroscopic method for the kinetic study of rapid chemical reactions. Journ. biol. Chemistry **121**, 573 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Bachmann, W. E. und *Pence, L. H.* (Chemistry Lab. of the Univ. of Michigan, Ann. Arbor, Mich.): The reaction of alkali metals with polycyclic hydrocarbons. II. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2339 (1937). Halbmikropräparative Angaben.

Borchardt, G. T., Meloche, V. W. und *Adkins, H.* (Lab. of Chemistry of the Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): The use of polarographs in determining ketones. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2171 (1937).

Chibnall, A. Ch., Piper, St. H., Hosni Ahmed el Mangouri, Williams, E. F. und *Iyengar, A. V. V.* (Biochemical Dept., Imp. Coll. of Sci. a. Technol., South Kensington; Wills Physical. Lab., Univ. of Bristol; Bioch. Dept., Indian Inst. of Sci., Bangalore): The wax from the leaves of sandal (*Santalum album* Linn.). Biochemical Journ. **31**, 1981 (1937). Halbmikro- und mikropräparative Angaben.

Dunn, M. S. und *Stoddard, M. P.* (Chem. Lab., Univ. of California, Los Angeles, Calif.): Crystalline anhydrous and monohydrated *dl*-glutamic acid. Journ. biol. Chemistry **121**, 521 (1937). Mikrokristallbilder.

Hess, W. C. und *Sullivan, M. X.* (Chemo-Medical Research Inst., Georgetown Univ., Washington): Further studies on the effect of aldehydes on cystine and cysteine. Journ. biol. Chemistry **121**, 323 (1937).

Huffman, H. M., Fox, S. W. und *Ellis, E. L.* (William G. Kerckhoff Laboratories of the biological sciences of the California Institute of Technology, Pasadena, Calif.): Thermal data VII. The heats of combustion of seven amino acids. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2144 (1937). Enthält Mikrokristallbilder einiger Aminosäuren.

Karrer, P., Salomon, H. und *Fritzsche, H.* (Chem. Inst. d. Univ. Zürich): Bestandteile von Pflanzenkeimlingen II. Neo-tocopherol, ein Bestandteil des Weizenkeimlingöls sowie anderer Bestandteile des Öls. Helv. chim. Acta **20**, 1422 (1937). Ein Mikrokristallbild.

Kaufmann, H. P. und *Baltes, J.* (Inst. f. Pharmazie u. chem. Technol. d. Univ. Münster i. W.): Die Bestimmung der Hydrierjodzahl und ihre Anwendung bei der Analyse des Essangöls. (Studien auf dem Fettgebiet, 45. Mitteilung.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2537 (1937). Halbmikromethode.

Kaufmann, H. P. und *Hartweg, L.* (ebenda): Meso- und mikroanalytische Methoden auf dem Fettgebiet I. Jodzahl und Dienzahl. (Studien auf dem Fettgebiet, 48. Mitteilung.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2554 (1937).

Koschara, W. (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Tübingen): Über die Hydrierung des Uropterins. Ztschr. physiol. Chem. **250**, 161 (1937).

Lacourt, A., Mlle. (Lab. de Chimie organique du Doctorat en chimie [Fac. des Sci.], Univ. de Bruxelles): Le microdosage de l'oxygène, dans les substances organiques. Bull. Soc. chim. Belg. **46**, 428 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden*: „Ann. Chem." und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.". Siehe auch unter IV, VI, VII.

Mertens, Elisabeth (Physiol.-chem. Abt. der Hansischen Univ., Hamburg): Über die bei akuter Porphyrie auftretenden Porphyrine. Ztschr. physiol. Chem. **250**, 57 (1937). Mikrokristallbilder. Halbmikropräparative Angaben.

Remesov, I. (Lab. of Colloid Chemistry of the State Research Inst. of Chemistry and Pharmacy, Moskau): The artificial production of oestrogenic substances from certain sterols. III. The structure and properties of a synthetic analogue of the follicular ovarian hormone. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 1093 (1937). Halbmikropräparativ. Ein Mikrokristallbild.

Saurwein, J. E. (George Herbert Jones Lab. of the Univ. of Chicago, Chicago, Ill.): The biuret reactions of the hexapeptide, pentaglycylglycine, and of the heptapeptide, hexaglycylglycine. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2177 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Stoll, A., Renz, J. und *Kreis, W.* (Wissensch. Laboratorien Sandoz, Basel): k-Strophantosid, das Hauptglucosid der Samen von *Strophanthus kombé*. (14. Mitteilung über Herzglucoside.) Helv. chim. Acta **20**, 1484 (1937). Mikrokristallbilder.

Sumner, J. B. und *Dounce, A. L.* (Dept. of Physiol. a. Biochem., Cornell Univ. Med. Coll., Ithaca, N. Y.): Crystalline catalase. Journ. biol. Chemistry **121**, 417 (1937). Mikrokristallbilder.

Terentjev, A. P. und *Ivanova, E. M.* (Lab. f. org. Chem. „Akademiker *N. Z. Zelinskij*" der Moskauer Staatsuniv.): Wirkung aromatischer Diazoverbindungen auf ungesättigte Verbindungen. II. Ein empfindliches Reagens auf Divinyl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.), Journ. allg. Chem. **7** (**69**), 2028 (1937). Grenzfall von Halbmikro- und Makronachweis.

Ušakov, M. I. und *Ljutenberg, A. I.* (All-Union-Institut „Gorjkij" für experim. Med., Lab. für Hormon- und Sterinchemie, Moskau): Ein Oxyd des Dehydroandrosterons. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.), Journ. allg. Chem. **7** (**69**), 1821 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Baumann, E. J. und *Metzger, Nannette* (Laborat. Div., Montefiore Hosp., New York): On the amount of iodine in blood. Journ. biol. Chemistry **121**, 231 (1937).

Brekke, B. und *Dixon, M.* (Biochemical Lab., Cambridge, Engl.): The measurement of tissue glycolysis in serum. II. Biochemical Journ. **31**, 2000 (1937).

Breusch, F. L. (Med.-chem. Inst. d. Univ. Szeged, Ungarn): Citronensäure im Gewebsstoffwechsel. Ztschr. physiol. Chem. **250**, 262 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Fischer, H. (Berlin-Siemensstadt): Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre. Angew. Chem. **50**, 919 (1937).

Gompel, M. (vorgelegt von *Portier*): Recherches sur la consommation d'oxygène de quelques animaux aquatiques litoraux. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 816 (1937). Modifizierte Anwendung einer Methode von *M. Nicloux*.

Graff, S., Maculla, Esther und *Graff, Ada M.* (Dept. of Obstetrics and Gynecology, College of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York): The composition of the tissue proteins. II. The estimation of arginine. Journ. biol. Chemistry **121**, 71 (1937).

Graff, S., Maculla, Esther und *Graff, Ada M.* (ebenda): The composition of the tissue proteins. IV. The estimation of cystine. Journ. biol. Chemistry **121**, 81 (1937).

Graßmann, W., Janicki, J., Klenk, L. und *Schneider, F.* (Kaiser Wilhelm-Institut f. Lederforschung, Dresden): Über den Kohlenhydratgehalt der Hautproteine. V. Mitteilung: Zur Kenntnis des Kollagens. Biochem. Ztschr. **294**, 95 (1937). Enthält eine Mikro-Aminozuckerbestimmung.

Guzman Barron, E. S. (Lasker Foundation for Medical Research and the Dept. of Medicine of the Univ. of Chicago, Chicago): Studies on biological oxidations. IX. The oxidation-reduction potentials of blood hemin and its hemochromogens. Journ. biol. Chemistry **121**, 285 (1937).

Harrison, H. E. und *Darrow, D. C.* (Dept. of Pediatrics, Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): A volumetric method for determination of potassium in biological materials. Journ. biol. Chemistry **121**, 631 (1937).

Holter, H., Lehmann-Bern, F. E. und *Linderström-Lang, K.* (Carlsberg Laboratorium, Kopenhagen): Aktivierung der Leucylpeptidase von Tulifex-Eiern durch Magnesiumsalze. Ztschr. physiol. Chem. **250**, 237 (1937).

Holtz, P. (Pharmakol. Inst. der Univ. Greifswald): Über den Mechanismus des Histidinabbaus durch Ascorbinsäure und Thioglykolsäure. (Zugleich eine Erwiderung auf die Veröffentlichungen von *E. Abderhalden* sowie von *S. Edlbacher* und *A. von Segesser*.) Ztschr. physiol. Chem. **250**, 87 (1937). Großenteils mit Halbmikromengen.

Kertesz, Z. I. (Div. of Chem., New York State Agric. Exper. Stat., Geneva, N. Y.): Pectic enzymes. I. The determination of pectinmethoxylase activity. Journ. biol. Chemistry **121**, 589 (1937).

Krebs, H. A. (Dept. of Pharmacology, Univ. of Sheffield): The rôle of fumarate in the respiration of *Bacterium coli commune*. Biochemical Journ. **31**, 2095 (1937).

Lesure, A. (keine Ortsangabe): Polypeptides et acides aminés de l'organisme. (Caractérisation et méthodes de dosages.) Journ. Pharmac. Chim. (8), **26**, 23 (1937). Übersicht.

Lesure, A. (keine Ortsangabe): Polypeptides et acides aminés de l'organisme. (Caractérisation et méthodes de dosages.) Journ. Pharmac. Chim. (8), **26**, 62, 111 (1937). Übersicht.

Manunta, C. (Ist. di Zool. della R. Univ. di Pavia): Sui pigmenti dell'ipoderma di alcune razze di *Bombyx mori*. Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **12**, 698 (1937). Mikropräparativ.

Manunta, C. (ebenda): Primi saggi qualitativi sulla costituzione del pigmento que colora in rosso la pelle degli acari del genere *Trombidium*. Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **12**, 699 (1937).

Miller, B. F. und *Dubos, R.* (Hosp. of the Rockefeller Inst. for Med. Res., New York): Studies on the presence of creatinine in human blood. Journ. biol. Chemistry **121**, 447 (1937).

Miller, B. F. und *Dubos, R.* (ebenda): Determination by a specific, enzymatic method of the creatinine content of blood and urine from normal and nephritic individuals. Journ. biol. Chemistry **121**, 457 (1937).

Morris, H. J. und *Calvery, H. O.* (Division of Pharmacology, Food and Drug Administration, U. S. Dept. of Agric., Washington, D. C.): Quantitative determination of arsenic in small amounts in biological materials. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 447 (1937).

Pyke, M. A. (Research Lab., Vitamins Ltd., Hammersmith, London): The chemical measurement of vitamin B_1 in foodstuffs and biological material by means of the thiochrome reaction. Biochemical Journ. **31**, 1958 (1937).

Reith, J. F. und *van Dijk, C. P.* (Rijks-Instituut voor de Volksgezondheid, Utrecht): Investigations on the determination of micro-quantities of iodine. Biochemical Journ. **31**, 2128 (1937).

Remy, E. (Hyg. Inst. der Univ. Freiburg i. B.): Verbesserung der Methodik der Kreatininbestimmung durch Verwendung von Aluminiumhydroxyd zwecks adsorptiver Entfernung von störenden Begleitsubstanzen. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 383 (1937).

Richter, D. (Biochemical Lab., Cambridge, Engl.): Adrenaline and amine oxidase. Biochemical Journ. **31**, 2022 (1937).

Rubin, S. H., Present, Clara H. und *Ralli Elaine P.* (Laboratories of the Dept. of Med., New York Univ. Coll. of Med., New York): The liver lipids in normal dogs on different types of fat, with and without added lecithin. Journ. biol. Chemistry **121**, 19 (1937).

Schmalfuß, H. (nach Versuchen von *Heider, A., Klövekorn, J., Bußmann, G., Goedecke, R.* und *Kraberger, H.*) (Abt. f. Biochemie des Chem. Staatsinst., Hamburg, Hansische Univ.): Über das Vorkommen und den Nachweis von 3,4-Dioxyphenylessigsäure in den Rosenkäfern *Cetonia aurata* L. und *Potosia cuprea* F. und im Maikäfer *Melolontha hippocastani* F. Biochem. Ztschr. **294**, 112 (1937).

Spirito, A. (vorgelegt von *Carano, E.*) (Istit. di Anatomia e Embriologia comparate della R. Univ. di Roma): Studi di biologia embrionale. II. Differente comportamento di fronte all'anaerobiosi e normale assorbimento d'ossigeno nelle diverse forme di Anfibi. Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6), **26**, 37 (1937).

Steidle, H. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Würzburg): Experimentelle Beiträge zur Pharmakologie des Berylliums. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **187**, 533 (1937). Enthält einen Berylliumnachweis in Tierorganen.

Stern, K. G. (Lab. of Physiol. Chem., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): On the absorption spectrum of catalase. Journ. biol. Chemistry **121**, 561 (1937).

Sumner, J. B. und *Dounce, A. L.* (Dept. of Physiol. a. Biochem., Cornell Univ. Med. Coll., Ithaca, N. Y.): Crystalline catalase. Journ. biol. Chemistry **121**, 417 (1937). Mikrokristallbilder.

Thannhauser, S. J., *Reichel, M.* und *Grattan, J. F.* (Medical Clinic of the Boston Dispensary and Tufts College Medical School, Boston, Mass.): Studies on serum phosphatase activity. I. Ascorbic acid activation of serum phosphatase. Journ. biol. Chemistry **121**, 697 (1937).

Thannhauser, S. J., *Reichel, M.*, *Grattan, J. F.* und *Maddock, St. J.* (Dept. of Med., Boston Dispensary and Tufts Coll. Med. School; Surgical Research Lab., Boston City Hosp., Boston, Mass.): Studies on serum phosphatase activity. III. The effect of complete biliary fistula on phosphatase activity in serum and bile. Journ. biol. Chemistry **121**, 715 (1937).

Voß, K. (keine Ortsangabe): Farbreaktionen der Sexualhormone. Ztschr. physiol. Chem. **250**, 218 (1937).

Widdowson, Elsie M. und *McCance, R. A.* (Biochemical Lab., King's College Hospital, London, S. E. 5): The absorption and excretion of iron before, during and after a period of very high intake. Biochemical Journ. **31**, 2029 (1937).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Abrahamson, E. M. (Jewish Hosp., Brooklyn): An apparatus for the microdetermination of cholesterol in blood. Science **86**, 477 (1937).

Bernhard, A. (New York, N. Y.): The determination of total protein, sugar and chlorides in cerebrospinal fluids. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 178 (1937).

Emmerie, A. und *van Eekelen, Marie* (Lab. of Hygiene, Univ. of Utrecht, Holland): The determination of ascorbic acid in blood. Biochemical Journ. **31**, 2125 (1937). Vergleichende Arbeit.

Fischer, H. (Berlin-Siemensstadt): Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre. Angew. Chem. **50**, 919 (1937).

King, E. J. und *Delory, G. E.* (British Post-graduate Medical School, London): A method for the determination of small amounts of phosphate by the use of 8-hydroxyquinoline. Biochemical Journ. **31**, 2046 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

Lee, Margaret, H. und *Widdowson, Elsie M.* (Biochemical Dept., King's College Hospital, London, S. E. 5): The micro-determination of urea in blood and other fluids. Biochemical Journ. **31**, 2035 (1937).

Pollés, Ch. und *Frocrain, L.* (Lab. du Prof. Lasausse, Nantes): Application de la cellule photoélectrique au dosage du glucose et des chlorures dans le sang. Journ. Pharmac. Chim. (8), **26**, 408 (1937).

Rietti, C.-T. (Inst. de physiol. de la Faculté de médecine de Buenos Aires): Dosage des corps cétoniques du sang. Compt. rend. Soc. Biol. **126**, 617 (1937).

Seljeskog, S. R. und *Cavett, J. W.* (Minneapolis, Minn.): A comparison of urea methods. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 194 (1937).

Spiera, Martha (Lab. der Dermatol. Klinik der Pázmány Péter-Univ., Budapest): Eine maßanalytische Harnsäurebestimmung im Blut und Urin. Klin. Wchschr. **50**, 1799 (1937).

Thiel, A. (Physikal.-chem. Inst. d. Univ. Marburg/Lahn): Fluoreszenzmessungen mit den Hilfsmitteln der Absolutkolorimetrie. I. Mitteilung: Ein Fluoreszenzphotometer zur Untersuchung des *Reche*schen Phänomens und ähnlicher Erscheinungen. Biochem. Ztschr. **294**, 220 (1937).

Winkler, J. E. R. (Jena, Zeiß-Werk): Der Zeißsche Hautatmungsprüfer. Münch. med. Wchschr. **84**, 2038 (1937).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Fauchon, L. (Lab. de Pharmacie et de Toxicol. de la Fac. de Marseille): Méthodes de dosage de l'antimoine par formation d'iodure complexe d'antimoine et de potassium. Journ. Pharmac. Chim. (8), **25**, 537 (1937).

Fauchon, L. und *Vignoli, L.* (ebenda): Sur la précipitation et le dosage de l'antimoine à l'aide d'un réactif hypophosphoreux sulfurique. Journ. Pharmac. Chim. (8), **25**, 541 (1937).

Fischer, H. (Berlin-Siemensstadt): Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre. Angew. Chem. **50**, 919 (1937).

Gaudy, F. und *Antola, M. P.* (Inst. de química, Depart. nac. de higiene, Buenos Aires): Un semi-micrométodo para la evaluación rápida de compuestos de arsénico por colorimetría. Anales Asoc. quím. Argentina **25**, 76 (1937).

Gjaldbaek, J. K. (Amagerbro Apotek, Dänemark): Den elektrometriske Jodtitrering og dens Anvendelse ved Vurdering af nogle jodholdige Laegemidler. Dansk Tidskr. Farmaci **11**, 315 (1937).

Haanappel, Th. A. G. (Dissertation, Leiden 1936): Onderzoek naar den overgang van eenige geneesmiddelen in de moedermelk. Pharmac. Weekbl. **74**, 871 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac. Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

Kaiser, A. und *Wetzel, E.* (Lab. d. Städt. Katharinenhospitals-Apoth., Stuttgart): Absolutcolorimetrische Bestimmungen in der chemischen Toxikologie. I. Kieselsäurebestimmungen in Organen. Angew. Chem. **50**, 865 (1937).

Pesez, M. (11, rue d'Alsace, Roubaix): Sur une nouvelle réaction chromatique de la morphine et des alcaloïdes dérivés. Journ. Pharmac. Chim. (8), **25**, 504 (1937). Halbmikroqualitativ.

Pesez, M. (ebenda): Contribution à l'identification des barbituriques à radical allylique. Journ. Pharmac. Chim. (8), **25**, 508 (1937). Halbmikroqualitativ.

Raymond-Hamet (Vorname und Ort nicht angegeben): Le „*Geissospermium laeve*" (*Vellozo*) *Baillon*; ses alcaloïdes et leurs réactions colorées. Bull. Sciences pharmacol. **44**, 449 (1937). Unter anderem eine Mikroreaktion.

Thuret (Vorname fehlt) (Inst. Pasteur, Lab. de Chim. thérapeutique, Paris): Note sur l'emploi du comparateur photoélectrique dans le dosage, par la méthode de *Bougault*, de petites quantités d'arsenic. Journ. Pharmac. Chim. (8), **26**, 18 (1937).

Van Itallie, L. und *Potjewijd, D.* ('sGravenhage und Leiden): Een chronische arsenicum-vergiftiging. Pharmac. Weekbl. **74**, 1498 (1937).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Barta, L. (M. kir. Dohánytermelési Kisérleti Állomás): A peroxydase és phenolase photometriás meghatározása. (Die photometrische Bestimmung der Peroxydase und Phenolase.) Magy. Gyógyszerésztudom. Társ. Értesitöje **13**, 732 (1937).

Ewing, D. T., *Wilson, Mabel, F.* und *Hibbard, R. P.* (Michigan State Coll., East Lansing, Mich.): Spectroscopic determinations of metals in small samples. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 410 (1937).

Fischer, H. (Berlin-Siemensstadt): Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre. Angew. Chem. **50**, 919 (1937).

Fleury, P. und *Joly, M.*, Mlle. (keine Ortsangabe): Séparation de l'inositol d'avec le glucose et dosage. Journ. Pharmac. Chim. (8), **25**, 341 (1937).

French, C. S. (Kais. Wilh.-Inst. f. Zellphysiol., Berlin-Dahlem): The rate of CO_2 assimilation by purple bacteria at various wave lengths of light. Journ. gen. Physiol. **21**, 71 (1937).

Fulton, R. A. (Bureau of Entomology and Plant Quarantine, U. S. Dept. of Agriculture, Columbus, O.): Determination of chloroform extract of beet leaf-hopper. A micromethod. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 437 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

Herrmann, Dorothea (Bundesanstalt f. Lebensmitteluntersuchung, Graz): Ein Beitrag zur Frage der quantitativen Bestimmung eines Schalenzusatzes in Kakao und Schokolade. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 527 (1937).

Joyet-Lavergne, Ph. (keine Ortsangabe): Sur la technique de la recherche de la vitamine A en cytologie et en histologie. Compt. rend. Soc. Biol. **126**, 650 (1937).

Lockwood, H. C. (Chemist's Dept., Bournville, Birmingham): Fluorine in food products. Analyst **62**, 775 (1937).

Pollacci, G. (Istit. botan. della R. Univ., Pavia): Un nuovo metodo di determinazione dell'aldeide formica nelle piante. Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **12**, 692 (1937).

Roberts, W. L. und *Link, K. P.* (Dept. of Agric. Chemistry, Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): Determination of coumarin and melilotic acid. A rapid micromethod for determination in melilotus seed and green tissue. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 438 (1937).

Rogoziński, F. (keine Ortsangabe): O oznaczaniu wagowym chlorofilu. (Sur le dosage gravimétrique du chlorophylle.) Roczniki Chemii **17**, 598 (1937).

Saifer, A. und *Hughes, J.* (Chemistry Div. of the Dept. of Pathol., Queens General Hosp., Jamaica, N. Y.): Dioxane as a reagent for qualitative and quantitative determination of small amounts of iodide. Its application to the detection of iodide in iodized salt. Journ. biol. Chemistry **121**, 801 (1937). Richtigstellung.

Sideris, C. P. (Pineapple Experiment Station, Univ. of Hawaii, Honolulu, Hawaii): Colorimetric determination of manganese. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 445 (1937).

Van Voorst, F. Th. (Alkmaar, Keuringsdienst voor Waren): Het semimicroboterzuurgetal. IV. Nog eenige toepassingen. Chem. Weekbl. **34**, 804 (1937).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Fischer, H. (Berlin-Siemensstadt): Dithizonverfahren in der chemischen Analyse. Überblick über die Entwicklung der letzten Jahre. Angew. Chem. **50**, 919 (1937).

Hanson, T. K. und *Egerton, A. C.* (keine Ortsangabe): Nitrogen oxides in internal combustion engine gases. Proceed. Roy. Soc., London **163**, 90 (1937). Anwendung einer empfindlichen kolorimetrischen Methode.

Hecht, F. (Analyt. Lab. der Univ. Wien): Über die Anwendung mikroanalytischer Methoden in der Gesteinsanalyse. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 385 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. Chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

Heyes, J. (Kaiser Wilh.-Inst. f. Eisenforschg., Düsseldorf): Die unmittelbare photoelektrische Bestimmung von Elementen in der Flamme. Angew. Chem. **50**, 871 (1937).

Hoar, T. P. (The Metallurgical Laboratories, Univ. of Cambridge, Engl.): The rapid determination of copper in mild steel. Analyst **62**, 788 (1937). Ausgehend von 5 g Stahl.

IX. Apparative Behelfe.[1]

Abrahamson, E. M. (Jewish Hosp., Brooklyn): An apparatus for the microdetermination of cholesterol in blood. Science **86**, 477 (1937).

Craig, L. C. (The Rockefeller Inst. for Med. Research, New York, N. Y.): A fractional-distillation microapparatus. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 441 (1937).

Fuchs, H. J. (London Hosp. Medical Coll.): Modification of *Haldane* gas analysis apparatus. Journ. Physiol. **91**, 8 P (1937).

Harkins, W. D. und *Anderson, T. F.* (George Herbert Jones Lab. of the Univ. of Chicago, Chicago, Ill.): I. A simple accurate film balance of the vertical type for biological and chemical work, and a theoretical and experimental comparison with the horizontal type. II. Tight packing of a monolayer by ions. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2189 (1937). Enthält die Beschreibung einer automatischen Mikropipette.

Van Straten, F. W. und *Ehret, W. F.* (Washington Square Coll., New York Univ., New York, N. Y.): Removal of static charges from glassware using a high frequency discharge. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 443 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Berichtigung.

In dem Beitrag von *B. Norberg*: „Mikrobestimmung von Kalium" in Band I, Seite 212, Fußnote 1 lies: XXII statt XXI.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Österreichische Mikrochemische Gesellschaft.

Präsident: Prof. Dr. *R. Wasicky*. Sekretär: Prof. Dr. *F. Feigl*.
Anschrift: Wien IX, Währingerstraße 25.

Am 20. Januar 1938 hielt Dr. *Janet W. Matthews*-London, Chairman of the Microchemical Club (Great Britain), in der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft einen Vortrag über: „Mikrochemische Untersuchungen an kieselsäurehaltigem Staub", an den sich eine lebhafte Diskussion anschloß.

Die Vortragende überbrachte der Mikrochemischen Gesellschaft freundliche Grüße des Microchemical Club, die der Präsident Prof. Dr. *Wasicky* herzlichst erwiderte. Der Vortrag fand im Großen Hörsaal des I. Chemischen Universitäts-Instituts statt. Zahlreiche wissenschaftliche Gesellschaften waren eingeladen.

Am 24. Februar 1938 wird Dozent Dr. *M. Nießner* in der Gesellschaft über „Mikrochemie und Metallkunde" sprechen.

Wissenschaftliche Hilfseinrichtungen der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft.

Die Gesellschaft ist bestrebt, mikrochemische Arbeiten durch verschiedene organisatorische Hilfsmaßnahmen zu erleichtern und zu unterstützen. Folgende Einrichtungen sind dazu bestimmt, diesem Zweck zu dienen:

Sammelstelle für Arbeiten mikrochemischen Inhaltes: Es sind vorbereitende Schritte zur Begründung einer Sammelstelle für Arbeiten mikrochemischen Inhaltes unternommen worden. Schon jetzt können auf Wunsch für Mitglieder der Gesellschaft Photokopien (33 × 22 cm) von einschlägigen Arbeiten zum Preise von S 1,— pro Blatt hergestellt werden; ferner können auf Wunsch zu tunlichst niedrigem Preise Literaturverzeichnisse (gegebenenfalls auch Auszüge) über Arbeiten angefertigt werden, die Spezialfragen der Mikrochemie betreffen. Bei Erteilung diesbezüglicher Aufträge genügt zunächst die Angabe des zu bearbeitenden Gebietes, z. B.: Bleibestimmung in biologischem Material. Die Feststellung der Art und des Umfanges der Berichtstätigkeit erfolgt sodann auf brieflichem Wege.

Zur Ausgestaltung des Archivs wird um Überlassung von Sonderabdrücken von Arbeiten auf mikrochemischem Gebiet ersucht.

Auskünfte: Das Sekretariat der Gesellschaft erteilt kostenlos Auskünfte über die *Ausbildungsmöglichkeiten* auf allen Gebieten der Mikrochemie in den verschiedenen Ländern und macht zuständige *Fachleute* für die mikrochemische Bearbeitung bestimmter wissenschaftlicher und technischer Probleme namhaft.

Die Korrespondenz kann in deutscher, englischer oder französischer Sprache geführt werden.

Zuschriften an: Sekretariat der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft, Wien IX, Währingerstraße 25.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortliche Schriftleiter: Prof. Dr. *Fritz Feigl*, Wien IX, Währingerstr. 38 und Prof. Dr. *Richard Wasicky*, Wien IX, Währingerstr. 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.